

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marguerite LAUTOUT

1^{re} Thèse. — Sur la phosphorescence du quartz après irradiation
aux rayons X, γ et α .

2^e Thèse. — Cinétique des réactions sans état quasi-stationnaire.

Soutenues le 26 Octobre 1955 devant la Commission d'Examen.

MM. E. BAUER

Président,

R. AUDUBERT

M. CURIE

} *Examineurs.*

BESANÇON

IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

1956

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marguerite LAUTOUT

1^{re} Thèse. — **Sur la phosphorescence du quartz après irradiation
aux rayons X, γ et α .**

2^e Thèse. — **Cinétique des réactions sans état quasi-stationnaire.**

Soutenues le 26 Octobre 1955 devant la Commission d'Examen.

MM. E. BAUER

Président,

R. AUDUBERT

M. CURIE

} *Examineurs.*

BESANÇON

IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

1956

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	SOLEILLET.....	T	Physique.
A. DENJOY.....	T	Théorie des fonctions.	FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
L. LUTAUD.....	T	Géo. Phys. et Géol. dynamique.	DANJON.....	T	Astronomie.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	LAPORTE.....	T	Physique générale et Radio-activité.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
JOB.....	T	Chimie générale.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	EICHHORN.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	THELLIER.....	T	Physique du Globe.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	AUDUBERT.....	T	Electrochimie.
VALIRON.....	T	Calc. diff. et calc. int.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	GRIVET.....	T	Radio-Electricité.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
Jacques BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.....	T	Physique générale et Radio-activité.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	QUELET.....	T	Chimie (P. C. B.).
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres organisés.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG.....	T	Pétrographie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	TRILLAT.....	T	Chimie-Physique.
WYART.....	T	Minéralogie.	WIEMANN.....	T	Chimie (M. P. C.).
TEISSIER.....	T	Zoologie.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	AMIEL.....	T	Chimie (P. C. B.).
ROCARD.....	T	Physique.	HOCART.....	T	Minéralogie.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. Supér.)	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P. C. B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	COUTEAUX.....		Biologie animale (P. C. B.).
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	MAY.....		Biologie animale (P. C. B.).
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	FELDMANN.....		Biologie (P. C. B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).	GUINIER.....	T	Physique (P. C. B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	JOST.....	T	Biologie (P. C. B.).
P. DRACH.....	T	Zoologie.	FORTET.....		Calcul des probabilités.
KASTLER.....	T	Physique.	SCHWARTZ.....	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	MALAVARD.....	T	Aviation.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (P.C.B.)	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.)	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS.....	T	Physique.	BENARD.....		Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	BUVAT.....		Botanique (E.N.S.).
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	DUGUE.....		Statistique mathématique.
Max MORAND.....		Physique.	GELOSO.....		Chimie (P.C.B.).
			SOULAIRAC.....		Psychophysiologie.
			ULRICH.....		Physiologie végétale.
			MARÉCHAL.....		Optique théorique et appliquée.

Secrétaire..... Ch. MONIER

A mes parents.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552212_0067

A la mémoire de ma sœur.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie de la Sorbonne sous la direction de Monsieur le Professeur AUDUBERT que je tiens à remercier pour son accueil bienveillant et l'intérêt constant qu'il m'a témoigné.

LUMINESCENCE DU QUARTZ FONDU SOUS L'ACTION DES RADIATIONS IONISANTES

INTRODUCTION

La phosphorescence du quartz fondu ou cristallin irradié par des rayons X ou γ est un phénomène connu mais peu étudié, au moins jusqu'à ces dernières années.

Les premiers travaux se référant à la question semblent être ceux de TETSUGORO FUTAGAMI ⁽¹⁾ en 1938, puis ceux de SHIN-PIAW-SHOONG en 1943 et 1945 ^(2,3). C'étaient les seuls mémoires existant lorsque notre travail a été entrepris. Depuis, sont parus sur le même sujet des articles de DANTON et ROWBOTTOM ⁽⁴⁾ et de MEYER et GUÉRON ⁽⁵⁾. Encore faut-il noter que ces deux derniers auteurs ont étudié la luminescence produite par un flux mixte de neutrons et de rayons γ .

FUTAGAMI n'a utilisé qu'une méthode d'une sensibilité assez faible et ne permettant pas d'explorer un grand domaine spectral ; il a ainsi mis photographiquement en évidence la luminescence du quartz et a montré qu'elle s'étendrait dans un domaine de longueurs d'ondes compris entre 6.100 et 3.850 Å.

Pour une meilleure compréhension du phénomène, il paraissait important de reprendre les expériences en utilisant des moyens de détection plus sensibles, dans un domaine spectral plus étendu ^(6, 7). D'autre part, l'étude de l'effet de température, de la photostimulation et de l'absorption créée dans le quartz par les rayons X, apporte des renseignements intéressants sur le mécanisme du phénomène.

Des expériences ont été effectuées comparativement avec du quartz fondu et cristallin. Il nous est apparu dès l'abord, que la phosphorescence du quartz cristallin incolore était nulle pour les doses de rayons X que nous utilisions (environ 500.000 R). Dans le cas du quartz rose et de l'améthyste, on observe seulement un effet extrêmement réduit, accompagné d'un changement de coloration du cristal. Au contraire, pour les mêmes conditions d'excitation, le quartz fondu donnait lieu à une phosphorescence considérable.

C'est celle-ci que nous avons étudiée en détail. La mesure des rayonnements ultra-violetes a été effectuée à l'aide de compte-photons à CuI-alcool (R. AUDUBERT) pour le domaine spectral compris entre 2.100 et 2.500 Å et au ferro-nickel (fabriqués par le C.E.A.) dans l'espace spectral allant de 2.200 à 3.000 Å. Nous n'insisterons ni sur la description de ces compteurs ni sur la technique d'utilisation qui ont été déjà développées dans de nombreux articles ^(8, 9, 10).

Echantillons de quartz. — Nous avons utilisé comme objet principal d'étude des disques de quartz fondu fournis par « Quartz et Silice ». Ces disques avaient 4,5 cm de diamètre et, suivant le cas, 1 ou 1,5 mm d'épaisseur. Ce quartz était assez pur du point de vue chimique. Certaines variations quantitatives ont été observées entre différents disques, mais qualitativement les phénomènes observés étaient identiques avec tous les disques utilisés.

Quelques expériences ont été effectuées avec du quartz cristallin de différentes provenances, ainsi qu'avec du quartz fondu au four solaire.

Sources de rayonnement. — Les rayonnements suivants ont été utilisés dans ce travail.

a) Des rayons X de différentes longueurs d'onde :

1. tube à anti-cathode de molybdène de MACKLETT fonctionnant sous 27 KV et 30 mA. C'est la source qui a été utilisée dans la majeure partie de ce travail. La durée d'irradiation était, sauf indication contraire, de 20 minutes et la dose de l'ordre de 500.000 r ^(*) ;

2. tube à anti-cathode de cuivre, 30 KV, 6 mA ; durée d'irradiation : une heure. La dosimétrie de ce tube n'a pas été effectuée ;

^(*) Nous tenons à remercier tout particulièrement M. LATARJET de l'Institut du Radium d'avoir mis ce poste à notre disposition et M. MOREL d'avoir effectué les irradiations.

3. tube à anti-cathode de tungstène fonctionnant sous 200 KV et 400 KV avec 5 mA et 3 mA respectivement (*).

b) Des rayons γ du radiocobalt, 1,2 et 1,5 MeV. La source était de 25 curies et la durée d'irradiation de quelques heures (60.000 r/h).

c) Des rayons α du polonium (20.000 u.e.s.).

PREMIÈRE PARTIE

PHOTOGENÈSE DE LA SILICE FONDUE SOUS L'INFLUENCE DES RAYONS X

L'énergie emmagasinée par le quartz phosphorescent a pu lui être apportée soit par l'action de rayonnements électromagnétiques (rayons X ou rayons γ des corps radioactifs) soit par bombardement à l'aide de rayonnements corpusculaires (rayons α du polonium par exemple) ⁽¹¹⁾.

Quelque soit le mode d'excitation employé, le quartz restitue cette énergie sous forme de radiations ultra-violettes et les courbes de déclin de la phosphorescence en fonction du temps ont toujours la même allure.

Nous avons étudié plus en détail la luminescence engendrée par les rayons X ; nous examinerons donc d'abord les résultats expérimentaux obtenus pour ce mode d'excitation.

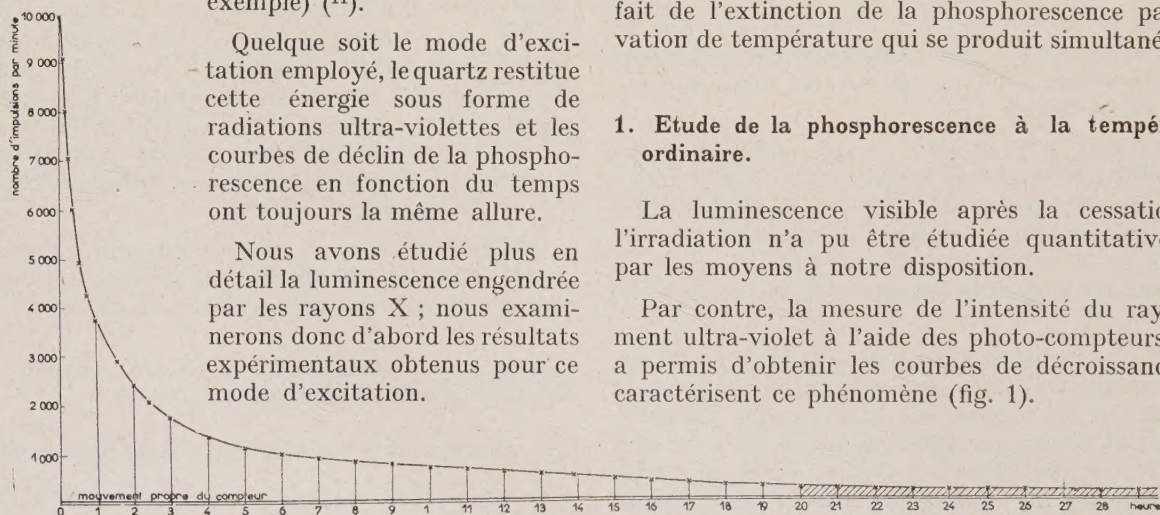


Fig. 1. — Courbe de décroissance de la phosphorescence à la température ordinaire.

Il a été impossible de suivre la fluorescence du quartz pendant l'excitation, l'appareil à rayons X produisant des parasites dans le montage du photo-compteur. On constate seulement qu'au cours de l'excitation, le disque de silice émet des radiations

bleues-violettes, dans le domaine des longueurs d'ondes visibles.

Après cessation de l'excitation, le disque ne présente aucune phosphorescence détectable à l'œil. Mais une tache brun-violet est apparue sur la partie de la surface du disque de quartz qu'atteignaient les rayons X. Sa coloration n'est pas homogène ; elle présente des points plus intensément colorés.

On peut faire l'auto-photographie de cette tache en plaçant les disques irradiés en contact d'une plaque photographique sensible à l'extrême. On obtient ainsi une image de la tache qui montre que les points du quartz les plus intensément colorés, émettent également plus de lumière. Une émission a été aussi obtenue par le même procédé dans le domaine de sensibilité des plaques F₁₁₁ de KODAK (4.500 à 6.800 Å). Par contre, aucune auto-photographie n'a pu être obtenue avec des plaques I.R.₁₃₅ indiquant l'absence ou l'extrême faiblesse de l'émission dans l'infra-rouge.

L'image est entourée d'un halo qui peut être attribué à la diffusion. La coloration du disque disparaît si on le porte à 400° C pendant un quart d'heure environ. Il faut d'ailleurs rapprocher ce fait de l'extinction de la phosphorescence par élévation de température qui se produit simultanément.

1. Etude de la phosphorescence à la température ordinaire.

La luminescence visible après la cessation de l'irradiation n'a pu être étudiée quantitativement par les moyens à notre disposition.

Par contre, la mesure de l'intensité du rayonnement ultra-violet à l'aide des photo-compteurs nous a permis d'obtenir les courbes de décroissance qui caractérisent ce phénomène (fig. 1).

L'allure générale des courbes obtenues correspond à une diminution continue de l'intensité en fonction du temps, mais suggère cependant l'existence de deux processus distincts, dont l'un beaucoup plus rapide que l'autre. Lorsque les mesures sont effectuées au voisinage de 0° C, au lieu de la température ambiante, il apparaît entre les deux mouvements précités, une période où l'intensité reste constante pendant un certain temps.

(*) Nous devons ces irradiations à l'obligeance de M. BARRE que nous tenons à remercier ici.

2. Cinétique du déclin.

L'analyse cinétique des courbes de décroissance à partir des données expérimentales est facile.

Soit dN/dt la vitesse de décroissance et N la concentration des centres responsables de la phosphorescence, à l'instant t . Le déclin correspond à une cinétique d'ordre n , si l'on a :

$$dN/dt = -k \cdot N^n$$

$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$ étant la constante de vitesse, E l'énergie d'activation, R la constante des gaz, T la température absolue.

Si nous portons sur un graphique le logarithme de dN/dt en fonction du logarithme de N , nous obtiendrons une droite dont le coefficient angulaire fournira l'ordre de la réaction n . En effet :

$$\log dN/dt = n \log N - \log k$$

Or, dN/dt est fourni à chaque instant par l'ordonnée de la courbe de déclin puisque cette ordonnée est proportionnelle au nombre de centres phosphorescents qui disparaissent par unité de temps.

En chaque point de la courbe de décroissance, la concentration des centres luminogènes restant est donnée par l'aire hachurée sur la figure 1.

Nous constatons ainsi que, dans la représentation graphique de $\log dN/dt$ en fonction de $\log N$, pour chaque courbe expérimentale de décroissance, les différents points se placent sur deux portions linéaires de pentes différentes.

Le mouvement le plus lent subsiste seul en fin de phosphorescence. Il en résulte que la détermination de sa constante de vitesse et de son ordre s'effectue à l'aide de la partie finale de la courbe $dN/dt = f(N)$, sans correction. Par contre, pour déterminer l'ordre de la réaction correspondant à la décroissance rapide, on doit recourir à la première partie de la courbe $dN/dt = f(N)$ où les deux processus coexistent. On est donc amené à déduire des ordonnées expérimentales la valeur correspondant au processus lent, obtenue par extrapolation (fig. 2).

Nous trouvons ainsi que le processus lent correspond à une cinétique d'ordre 1, tandis que le processus rapide, prédominant au début, correspond à une cinétique d'ordre voisin de 4. Il est difficile d'attribuer une signification physique à cet ordre élevé.

3. Etude des courbes de déclin à diverses températures constantes.

Les phénomènes de phosphorescence sont en général très influencés par les variations de la température. On a donc entrepris une étude systématique

de l'effet de température sur la forme des courbes de déclin. Cet effet est assez compliqué. Voici comment nous procédions.

Avant chaque expérience, le disque de quartz était irradié pendant une heure avec un poste de rayons X à anti-cathode de cuivre, sous 30 KV et 6 mA.

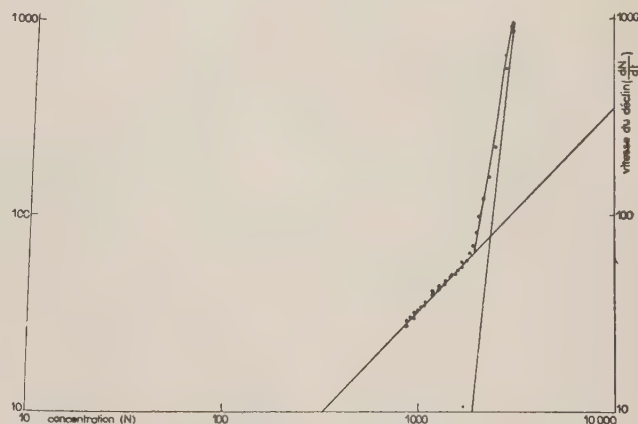


Fig. 2. — Cinétique du déclin de la phosphorescence

Etant donné le vaste domaine de températures que nous avons prospecté, les techniques utilisées ont été fort différentes.

Aux environs de la température de l'air liquide, le disque de quartz était placé dans une enceinte desséchée pour éviter la formation de givre, à

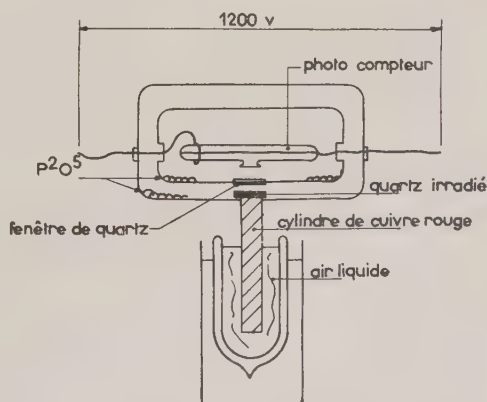


Fig. 3.

l'extrémité supérieure d'un cylindre de cuivre rouge dont l'autre extrémité plongeait dans l'air liquide (fig. 3). En aucun cas, il n'a pu être observé une émission quelconque.

Pour maintenir le quartz à 0°, nous le plaçons dans une enceinte desséchée autour de laquelle circulait un courant d'air comprimé également desséché qui passait au préalable dans un serpentin de cuivre, plongé dans un mélange de glace et de sel (fig. 4). La température était mesurée à l'aide d'un thermomètre à mercure, au contact du quartz.

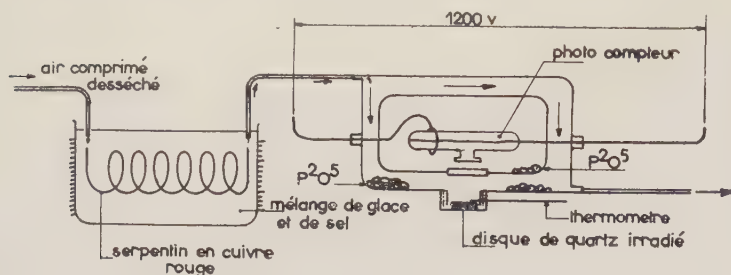


Fig. 4.

Dans ces conditions, nous avons enregistré une phosphorescence assez faible dont la décroissance est représentée par la courbe de la figure 5. L'intensité initiale est environ dix fois plus faible qu'à la température ordinaire. L'émission est terminée au bout d'une heure et demie, alors que pour les mêmes conditions d'irradiation, elle persiste pendant dix heures à la température ambiante.

Nous devons surtout noter l'existence d'un long palier qui dure environ 20 minutes. Pour quelques expériences à la température ordinaire, nous avons également observé un palier, entre la décroissance rapide du début et la partie terminale plus lente, mais ce palier lorsqu'il apparaissait était toujours très court. Au-dessus de 25° C, les courbes de déclin n'ont jamais présenté de palier.

Pour les expériences effectuées à des températures supérieures à la température

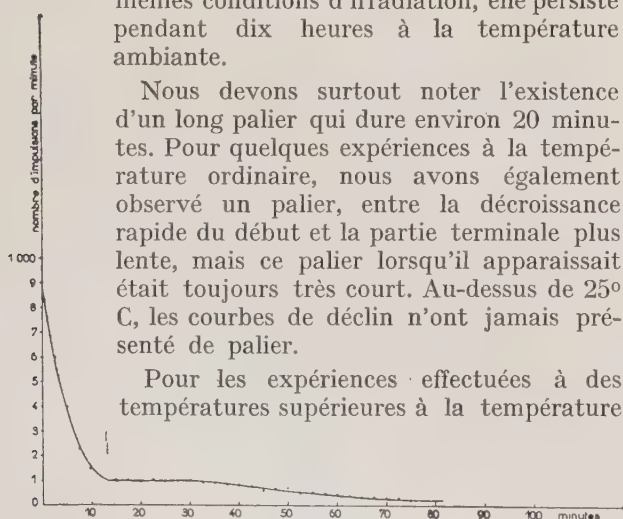


Fig. 5. — Courbe de décroissance A 0° C.

ordinaire, la température était maintenue constante à $\pm 4^\circ$ C près. La régulation était assurée par un bilame, solidaire d'un couple thermo-électrique fer-constantan,

L'intensité initiale de la phosphorescence atteignait au-dessus de 100° des valeurs élevées, dépassant le seuil d'intensité pour lequel la réponse du compte-photon cesse d'être linéaire ; on utilisait donc des filtres, constitués de grilles métalliques noircies, qui réduisaient dans un rapport connu l'intensité de la lumière reçue par le compteur.

La figure 6 montre quelques courbes de déclin, mesurées à des températures constantes, comprises entre 20 et 200° C.

Pour mieux comparer les vitesses de décroissance aux différentes températures, l'intensité de la luminescence à chaque instant a été rapportée à une intensité I_0 au début du déclin choisie égale à 100. Les courbes de la figure 6 ont été obtenues en portant le temps en abscisses et en ordonnées le logarithme de I/I_0 .

On voit ainsi que la vitesse du déclin augmente entre 20 et 60° C. Elle décroît de 60 à 100° C, puis croît de 100 à 150° C pour diminuer à nouveau à partir de cette température.

A partir de 200° C, l'intensité au début du déclin devenait telle que nous ne pouvions l'enregistrer, même en utilisant des filtres. Les courbes de déclin

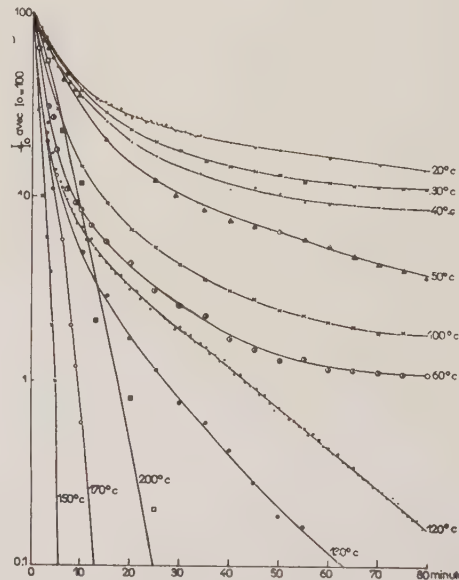


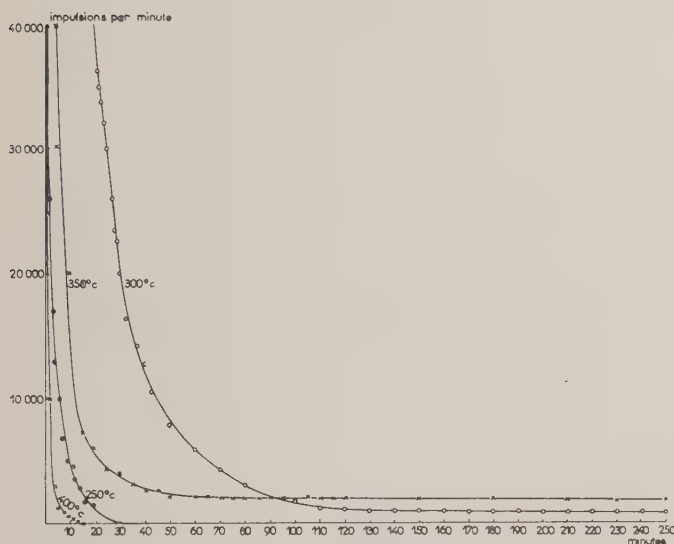
Fig. 6. — Courbes de décroissance à diverses températures constantes entre 20 et 200° C.

enregistrées à partir du moment où l'intensité de la luminescence devenait mesurable sont portées sur la figure 7. Les mesures ont été effectuées à 250, 300, 350 et 400° C.

4. Discussion des résultats expérimentaux.

Nous allons confronter les résultats expérimentaux qui viennent d'être exposés avec les données de la théorie classique de la phosphorescence, développée en particulier par MOTT et GURNEY ⁽¹²⁾, GARLICK ⁽¹³⁾, RANDALL et WILKINS ⁽¹⁴⁾, M. CURIE ⁽¹⁵⁾, H. W. LEVERENZ ⁽¹⁶⁾.

Cette théorie est généralement appliquée aux états cristallins. Mais l'analogie entre les phénomènes observés dans le cas du quartz fondu et ceux que l'on observe dans le cas des corps cristallins est frappante.



Courbes de décroissances à quelques températures supérieures à 200° C.

On admet donc généralement que la longueur du déclin de la phosphorescence est une preuve de la création, dans le quartz irradié, d'états métastables dont certains ont une vie moyenne très longue.

Les rayons X ou γ ont une énergie suffisante pour arracher des électrons au quartz. Ceux-ci, une fois libérés, vont se loger dans des imperfections du solide, par exemple aux endroits où manquent des ions négatifs (vacances d'ions négatifs).

Les électrons ainsi « piégés » constituent les centres F, responsables de certaines bandes d'absorption, créés dans le corps par l'irradiation. Ces bandes sont appelées « bandes F ».

L'irradiation produit de nouvelles vacances d'ions négatifs, en arrachant des électrons aux atomes ; ceux-ci deviennent chargés positivement. Il s'est

formé des centres qui donnent naissance aux bandes d'absorption V.

Les électrons se trouvent dans des états métastables à l'intérieur des centres F. Ce sont ces états métastables qui sont responsables du délai dans l'émission de la phosphorescence.

Appelons E l'énergie que l'électron doit absorber pour se libérer d'un piège (rapportée au mole d'électrons) ; par analogie avec un champ de gravitation agissant sur une balle à l'intérieur d'un trou, E est appelée la profondeur du piège. L'électron à l'intérieur du piège possède une distribution maxwellienne d'énergie thermique. Sa probabilité de sortie du piège de profondeur E à la température T est donc de la forme :

$$p = s e^{-E/RT}$$

R : constante de gaz, s : constante égale à la fréquence des tentatives faites par l'électron pour sortir du piège par unité de temps, à la température T (de l'ordre de 10^{11} sec^{-1}).

La vie moyenne de l'électron dans le piège, étant l'inverse de sa probabilité de sortie, est alors :

$$\tau = s^{-1} \cdot e^{E/RT}$$

On supposera que l'émission de phosphorescence du quartz est engendrée par la succession de deux phénomènes :

— il y aurait d'abord libération activée d'un électron hors du piège où l'irradiation l'a conduit ;

— cette libération serait suivie de la recombinaison de l'électron libre et d'un centre V (pour simplifier, on suppose les centres V fixes) ; la recombinaison serait du type bimoléculaire. L'ensemble se termine par une transition avec émission de lumière que l'on détecte.

Soit N le nombre d'électrons dans des pièges de profondeur E. La vitesse de sortie de ces électrons hors des pièges est proportionnelle au nombre des électrons et à leur probabilité de libération, nous pouvons donc écrire :

$$dN/dt = N s e^{-E/RT}$$

Le plus lent des deux processus précédents détermine la cinétique de l'émission de phosphorescence.

Si la vitesse de libération des électrons hors des pièges est lente par rapport à la vitesse de recombinaison, avec émission de lumière, d'un électron libre et d'un centre V, c'est le processus de libération qui déterminera la cinétique de la phosphorescence.

Soit I l'intensité de la phosphorescence, on peut alors écrire :

$$I = - CdN/dt = CN s e^{-E/RT}$$

d'où :

$$dN/N = s e^{-E/RT} dt$$

et par intégration :

$$\text{Log } N = s t e^{-E/RT} + \text{Log } N_0$$

On en déduit :

$$I = I_0 e^{-s t e^{-E/RT}}$$

Mais les rayons X ou γ ne créent pas dans le quartz une seule espèce de pièges, de profondeur unique ; on obtient des pièges de profondeurs diverses comme le prouvent les courbes de thermoluminescence. Soit $E_1, E_2, E_n \dots$ ces profondeurs de pièges. On écrira donc de façon plus générale :

$$I = I_{01} \cdot e^{-s t e^{-E_1/RT}} + I_{02} \cdot e^{-s t e^{-E_2/RT}} + \dots \quad (1)$$

I_{01}, I_{02} étant les intensités initiales correspondant aux profondeurs de pièges $E_1, E_2 \dots$

Dans le cas contraire, où la vitesse de libération des électrons hors des pièges est grande par rapport à la vitesse de recombinaison d'un électron libre et d'un centre V, c'est le deuxième processus qui déterminera la cinétique de la phosphorescence. Ce sera donc une cinétique de deuxième ordre puisqu'il s'agit de la recombinaison de deux partenaires.

On peut alors écrire :

$$-dN/dt = kN^2$$

N étant le nombre d'électrons ou de trous positifs :

$$I = -CdN/dt = CkN^2$$

k = constante de vitesse.

En intégrant l'équation précédente, il vient :

$$-dN/N^2 = k dt$$

d'où :

$$1/N = 1/N_0 + kt$$

et :

$$N = \frac{1}{\frac{1}{N_0} + kt}$$

L'expression de I devient alors :

$$I = Ck N_0^2 / (N_0 kt + 1)^2$$

ou :

$$I = \frac{1}{\frac{K}{C} \left(t^2 + \frac{2t}{KN_0} + \frac{1}{K^2 N_0^2} \right)}$$

or :

$$kN_0 = \sqrt{k^2 N_0^2} = \sqrt{kI_0}$$

donc :

$$I = \frac{1}{\frac{k}{C} \left\{ \left(\frac{k}{c} I_0 \right)^{-\frac{1}{2}} + t \right\}^2} \quad (2)$$

A l'instant de la cessation de l'excitation, il y aura dans le quartz une certaine proportion :

1. d'électrons libres de vitesses variables, à des distances variables des centres V ;

2. des électrons piégés dans des pièges de profondeurs variables ;

3. des centres V piégés.

Dans les premiers instants du déclin, la phosphorescence sera engendrée par la recombinaison des électrons libres et des trous positifs. Puis elle mettra en jeu des pièges de plus en plus profonds. Toutefois, il semble que la phosphorescence spontanée du quartz ne fasse intervenir que des pièges produisant une absorption dans l'infra-rouge. En effet, la forme du spectre d'absorption n'est pas affectée par le déclin de la phosphorescence.

On doit donc observer dans la première partie du déclin une cinétique du second ordre et dans la deuxième partie une cinétique du premier ordre. On a vu qu'à la température ordinaire, la première partie de la décroissance correspond à une cinétique d'ordre élevé alors que la deuxième partie correspond bien à une cinétique d'ordre 1.

Si nous déterminons la cinétique de la première partie du déclin, à diverses températures supérieures à la température ordinaire, pour certaines de ces températures, la cinétique est du second ordre (ceci est vrai pour 120, 350 et 400° C par exemple).

Quelle que soit la température à laquelle le déclin a été étudié, la partie terminale de la décroissance correspond à une réaction du premier ordre.

Energie d'activation. — Si k est la constante de vitesse, nous avons :

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

R : constante des gaz, T : température absolue, E : énergie d'activation :

$$\text{Log } k = \text{Log } k_0 - E/RT$$

Par conséquent, si on trace le graphique $\text{Log } k = f(1/T)$, on doit obtenir une droite dont le coefficient angulaire fournit l'énergie d'activation.

Dans l'étude du déclin de la phosphorescence du quartz, on n'a pu appliquer cette méthode de détermination de l'énergie d'activation qu'à la première partie du déclin et seulement entre 20 et 60° C ; en effet, dans cet intervalle de température seulement, on a affaire à la même réaction, comme le prouvent d'une part l'ordre cinétique de cette partie du déclin qui ne varie pas entre 20° et 60° C et, d'autre part, le bon alignement des points du graphique $\text{Log } k = f(1/T)$ pour $T = 283, 305, 315$ et 333° K.

Au-dessus de 60° C jusqu'à 200° C, l'ordre de la première partie du déclin varie entre 2 et 4 ; pour ce qui est de la deuxième partie toujours du premier ordre cependant, on n'a pas affaire à la même réaction

aux diverses températures car le graphique $\text{Log } k = f(1/T)$ est loin d'être linéaire.

Le calcul de l'énergie d'activation dans la gamme de températures pour laquelle ce calcul est justifié, a fourni une valeur de 20 ± 2 kcal, pour la première partie de la décroissance.

Pour les courbes de déclin à 300, 350 et 400° C, dont on n'a pas la forme aux deux extrémités, il a fallu employer une méthode de détermination de

l'ordre de la réaction autre que celle déjà exposée. On remarque pour cela que si la réaction est du second ordre, les vitesses de déclin dN/dt_1 et dN/dt_2 aux temps t_1 et t_2 obéissant à la relation :

$$\frac{1}{(dN/dt_1)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{(dN/dt_2)^{\frac{1}{2}}} = k^{\frac{1}{2}} (t_2 - t_1)$$

On vérifie ainsi que la première partie du déclin est bien du second ordre à 350 et 400° C. On en déduit une énergie d'activation de 37 kcal.

SPECTRE D'ÉMISSION DU QUARTZ FONDU IRRADIÉ PAR LES RAYONS X. ROLE DES IMPURETÉS ET DE L'ÉTAT VITREUX

1. Spectre d'émission.

Nous avons analysé la répartition spectrale de la lumière émise au cours de la phosphorescence du quartz, en plaçant le quartz préalablement irradié, devant la fente d'entrée d'un monochromateur à ultra-violet.

Cet appareil, conçu par R. AUDUBERT et réalisé par JOBIN et YVON, présente une très grande luminosité et une bande passant d'environ 10 Å pour une ouverture de fente de 1 mm. Le système dispersif est constitué par un prisme de 12 cm d'arête, formé par la juxtaposition de plusieurs petits prismes de quartz. Le système optique est constitué par un jeu de miroirs concaves en aluminium poli.

En tenant compte de la variation de la sensibilité du photo-compteur avec la longueur d'onde, on obtient les résultats suivants :

Long. d'onde en Å	2.200	2.400	2.600	2.800	2.900	3.000	3.200
Intensité	2,4	2	2	13,5	20,4	22	33,8

Ces résultats sont portés sur la figure 1.

Au-dessus de 3.200 Å, le photo-compteur ne peut donner aucun renseignement, sa sensibilité étant pratiquement nulle dans cette région du spectre.

Nous observons donc une bande d'émission à partir de 2.600 Å et peut-être l'amorce d'une autre bande aux environs de 2.200 Å (un autre phénomène nous fait soupçonner l'existence de cette bande, sans que nous ayons pu en faire la vérification directe : c'est la déformation du spectre d'absorption dans le domaine des courtes longueurs d'ondes, lorsque le quartz est très phosphorescent immédiatement après la fin de l'irradiation).

Pour déterminer le spectre d'émission au-dessus de 3.200 Å, nous nous sommes servis de plaques photographiques spéciales, fabriquées par la maison KODAK et d'écrans WRATTEN en gélatine.

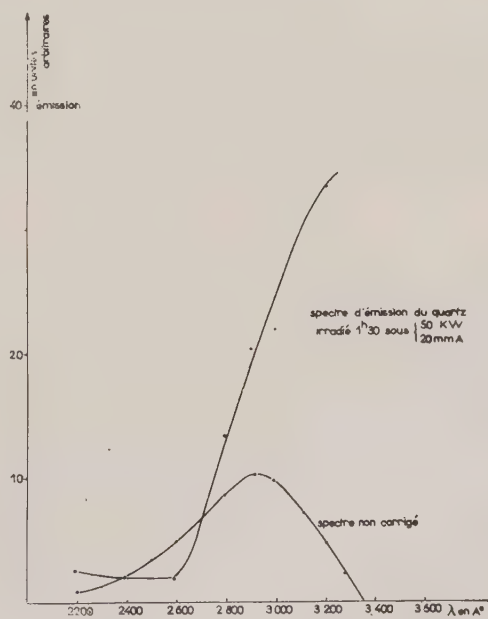


Fig. 1.

Voici brièvement le résultat : on a décelé une émission dans le proche U.V. et le visible. Par contre, aucune auto-photographie du disque de quartz n'a pu être obtenue avec les plaques I.R.₁₃₅, indiquant l'absence ou l'extrême faiblesse de la phosphorescence dans l'infra-rouge.

2. Rôle des impuretés.

On pouvait se demander si les impuretés — comme dans beaucoup de phénomènes de cet ordre (^{17,18,19,20}) — jouaient un rôle essentiel dans la phosphorescence du quartz, ces impuretés venant perturber la structure du corps émetteur. Il était donc capital de connaître de façon aussi exacte que possible, la nature des éléments, autres que le silicium et l'oxygène, qui pouvaient se trouver dans les échantillons de silice fondue utilisés.

Pour vérifier la pureté des disques, nous les avons soumis à l'action des neutrons produits dans la pile atomique de Châtillon. Chaque irradiation durait environ 45 heures.

La courbe de décroissance de la radioactivité du quartz, à la sortie de la pile, tracée en coordonnées semi-logarithmiques se décompose en deux droites.

La première droite obtenue, possède une période de décroissance de :

$$14,9 \text{ heures} \pm 0,2$$

On voit tout de suite que cette période est celle du sodium radioactif (sous l'influence des neutrons lents, le sodium donne naissance à l'isotope radioactif ²⁴Na dont la période est de 14,8 heures et l'énergie des électrons émis $E_\beta = 1,390 \pm 0,005$ Mev).

On constate, en outre, que la deuxième droite correspond à une période de décroissance de :

$$2,60 \text{ heures} \pm 0,05$$

Il n'est pas douteux que cette période corresponde au silicium. Sous l'influence des neutrons lents, le silicium donne naissance à un isotope radioactif de période égale à $2,62 \pm 0,04$ heures. Seul l'isotope stable ³⁰Si, qui entre pour 4,2 % dans la composition du silicium naturel, est responsable de la formation de l'isotope radioactif (nous devons tenir compte de cette remarque lorsque nous ferons plus loin le calcul de la teneur en sodium de nos échantillons). Il était possible que nos échantillons contiennent également du manganèse. On sait que cet élément produit, dans les mêmes conditions, un isotope radioactif de période égale à $2,59 \pm 0,02$ heures, très voisine de celle du silicium. Etant donnée la grande section efficace du manganèse par rapport à celle du silicium, des traces du premier élément suffiraient à donner un rayonnement intense. La discrimination peut être faite par l'étude du parcours des β . Considérons, en effet, les énergies E_β des électrons émis respectivement par ces deux éléments :

Pour le silicium $E_\beta = 1,37 ; 1,8$ Mev.

Pour le manganèse $E_\beta = 1,04 ; 2,81 ; 0,75$ Mev.

A l'aide d'écrans convenablement choisis, il est donc possible d'arrêter le rayonnement produit par le silicium, tout en laissant passer une partie de l'émission due au manganèse, si cet élément est présent dans nos échantillons.

Pour éviter d'être gênés par le rayonnement du sodium, nous avons fait pour ces expériences d'absorption, des irradiations à la pile de 8 heures seulement. Le silicium et le manganèse éventuel étaient ainsi pratiquement saturés, alors que le sodium était encore loin de la saturation.

Nous avons utilisé quatre écrans de cuivre de densité massique égale pour chacun à :

$$0,17 \text{ g/cm}^2$$

et un écran d'aluminium de densité $0,323 \text{ g/cm}^2$. Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Nombre et nature des écrans	Valeur mesurée	Intensité transmise Valeur par rapport à l'intensité sans écran
1 écran de cuivre	3.320	1/3
1 écran d'aluminium ...	780	1/13
2 écrans de cuivre	283	1/36
3 écrans de cuivre	43	1/300
4 écrans de cuivre	29	

Les valeurs des intensités transmises par les différentes combinaisons d'écrans sont ramenées à une intensité sans écran de 10.000 impulsions par minute. Les corrections rendues nécessaires par la décroissance de la radioactivité pendant la durée des mesures ont été effectuées.

La courbe d'absorption montre que le parcours maximum des particules émises par le quartz radioactif correspond à une absorption massique de 1 g/cm^2 . Cette valeur correspond à une énergie de 1,95 Mev pour les particules β émises. Or, le manganèse radioactif émet des électrons dont l'énergie atteint 2,81 Mev. Nous pouvons donc conclure à l'absence de cet élément dans nos échantillons de quartz.

WEYL⁽²¹⁾ a fait l'analyse spectrographique d'échantillons de quartz vitreux et a montré qu'ils ne contenaient que dix parties p.m. de cet élément.

Dosage du sodium. — Nous avons laissé le quartz dans la pile pendant 45 heures environ, pour atteindre pratiquement la saturation du sodium.

L'intensité initiale de la radioactivité est de :

$$\begin{array}{l} 9.000 \text{ pour le silicium} \\ 200 \text{ pour le sodium} \end{array}$$

Soit N_{01}^* le nombre d'atomes radioactifs de sodium au début du déclin. N_{01}^* est égal au double du nombre des atomes qui se désactivent pendant une période. Soit N_1 ce nombre :

$$N_1 = \int_0^{T_1} N_{01} e^{-t/T_1} dt \quad (1)$$

N_{01} : nombre d'atomes qui se désactivent à l'instant initial, T_1 : période du sodium.

Si N_{Na} est le nombre d'atomes de sodium présents dans le quartz, N_{01}^* est proportionnel à la section efficace σ_1 du sodium, au flux F des neutrons et à N_{Na} :

$$N_{01}^* = k \cdot \sigma_1 \cdot F \cdot N_{Na} \quad (2)$$

De l'équation (1), nous tirons :

$$\begin{aligned} N_{01}^* &= 2 \cdot N_{01} \int_0^{T_1} e^{-t/T_1} dt \\ &= (1 - 1/e) \cdot 2 \cdot N_{01} \cdot T_1 \end{aligned} \quad (3)$$

En combinant les équations (2) et (3), nous pouvons écrire :

$$k \cdot \sigma_1 \cdot F \cdot N_{Na} = 2 \cdot N_{01} \cdot (1 - 1/e) \cdot T_1 \quad (4)$$

Appelons σ_2 la section du silicium, N_{Si} le nombre d'atomes de cet élément, dans l'échantillon, N_{02} le nombre d'atomes qui se désactivent à l'instant initial, nous pouvons écrire de même :

$$k \cdot \sigma_2 \cdot F \cdot N_{Si} = 2 \cdot N_{02} \cdot (1 - 1/e) \cdot T_2 \quad (5)$$

T_2 étant la période du silicium.

Des équations (4) et (5), nous tirons :

$$N_{Na}/N_{Si} = \frac{N_{01} \cdot T_1 \cdot \sigma_2}{N_{02} \cdot T_2 \cdot \sigma_1}$$

$N_{01} = 200$; $T_1 = 14,8$ heures ; $\sigma_2 = 0,00485$ (pour le silicium naturel) :

$$N_{02} = 9.000$$
 ; $T_2 = 2,62$ heures ; $\sigma_1 = 0,47$.

Donc :

$$N_{Na}/N_{Si} = \frac{200 \cdot 14,8 \cdot 0,00485}{9000 \cdot 2,62 \cdot 0,47} = 0,001232$$

Or, dans le quartz, un atome de silice est combiné à deux atomes d'oxygène. Pour avoir le pourcentage d'atomes de sodium, présents dans le quartz, par rapport au nombre total des atomes constituant cette substance, il suffit de diviser le résultat précédent par trois.

La concentration atomique en sodium est donc de 0,4 %.

Nous avons obtenu la même concentration, à 10 % près, pour tous les échantillons analysés, excepté pour deux disques dont l'un présentait une teneur en sodium égale environ au double de la normale et l'autre presque quatre fois plus.

L'étude de la phosphorescence de ces deux disques, aussi bien que celle de leur spectre d'absorption, n'ont montré aucune particularité imputable à leur plus grande richesse en sodium.

Dans le cas du quartz fondu, l'explication de la phosphorescence par la présence d'impuretés paraît donc assez peu valable.

D'autre part, on a déjà signalé que l'émission du quartz cristallin incolore était difficilement observable. On a donc songé au rôle de l'état vitreux⁽²²⁾ ; cela a conduit à réaliser l'expérience suivante.

3. Rôle de l'état vitreux.

On a réduit en poudre fine un cristal naturel du quartz, n'ayant donné ni phosphorescence, ni changement de coloration par les rayons X. La poudre après macération dans l'acide azotique, pour éliminer les impuretés introduites éventuellement par la pulvérisation, a été lavée abondamment à l'eau bidistillée. Cette poudre soumise à une irradiation aux rayons X (500.000 R), n'a permis de détecter ni fluorescence, ni phosphorescence ; elle n'a montré aucun changement de coloration.

Nous avons alors demandé à MM. TROMBE et FOEX de bien vouloir se charger de faire fondre la poudre cristalline au four solaire de Mont-Louis. La fusion du quartz à l'intérieur de la masse pulvérisante par ce procédé écarte l'apport d'impureté.

On a obtenu une boule de quartz vitreux, recouverte d'une calotte de particules de quartz, restées à l'état cristallin. L'irradiation de l'ensemble par les rayons X (500.000 R), a provoqué une coloration violette intense de la partie vitreuse seule. Pendant l'excitation, la partie fondue émettait une fluorescence bleue-violette. Après cessation de l'irradiation, on a enregistré une phosphorescence de longue durée, de même caractéristique que celle émise par les disques de quartz fondu, fournis par l'industrie.

Cette expérience prouverait donc que la phosphorescence n'est due ni à l'état cristallin, ni à la présence d'impureté, mais à l'état vitreux proprement dit.

Les défauts à l'intérieur de la masse fondue agiraient comme pièges à électrons.

SPECTRE D'ABSORPTION ET COURBE DE THERMOLUMINESCENCE DU QUARTZ FONDU IRRADIÉ PAR LES RAYONS X ou γ

1. Etude du spectre d'absorption.

Il est naturel de songer que les excitations, dont les effets viennent d'être étudiés peuvent être reliées à des modifications spectrales.

Afin de préciser autant que possible la nature de ces modifications, il est important de connaître l'évolution du spectre d'absorption du quartz corrélativement à l'action des rayons X.

Nous nous sommes servis pour cette étude d'un spectrophotomètre Unicam à optique de quartz, utilisable dans un domaine de longueurs d'ondes allant de 2.000 à 10.000 Å.

La précision de cet appareil atteint 2 ‰. La précision de nos mesures était cependant limitée par les fluctuations de l'absorption de la silice, non irradiée, suivant les plages du disque examinées. Ces variations peuvent atteindre 10 % dans la région des courtes longueurs d'ondes. Pour éliminer ces causes d'erreur, nous nous sommes efforcés de replacer toujours l'échantillon dans la même position par rapport au faisceau lumineux du spectrophotomètre.

La courbe d'absorption de la silice vierge est représentée en pointillé à la partie inférieure de la figure 1. Nos résultats pour le coefficient d'absorption de la silice irradiée ont été corrigés pour cette absorption.

Immédiatement après la cessation de l'excitation par les rayons X, c'est-à-dire pendant que le quartz est encore très phosphorescent, la courbe d'absorption présente trois maxima apparents, situés respectivement à :

2.400, 3.000 et 5.500 Å

Au fur et à mesure que la phosphorescence décroît, le maximum situé à 2.400 Å, augmente et se déplace en même temps vers 2.200 Å. Cette déformation du spectre dans le domaine des courtes longueurs d'onde s'effectue pendant un laps de temps égal à la durée du premier mouvement du déclin de la phosphorescence. Si l'on étudie la diminution de la transmission à 2.200 Å en fonction du temps, on trouve qu'elle suit une loi identique à celle trouvée pour le début du déclin de la luminescence. On peut donc supposer qu'immédiatement après la fin de l'irradiation, le quartz émet de la lumière de longueur d'onde voisine de 2.200 Å. L'étude du spectre d'émission nous a permis de voir se former

l'amorce d'une bande dans ce domaine, mais la sensibilité de nos compteurs pour ces longueurs d'ondes en rend la mesure impossible. DAINTON et ROWBOTTOM⁽²³⁾ ont aussi observé une augmentation

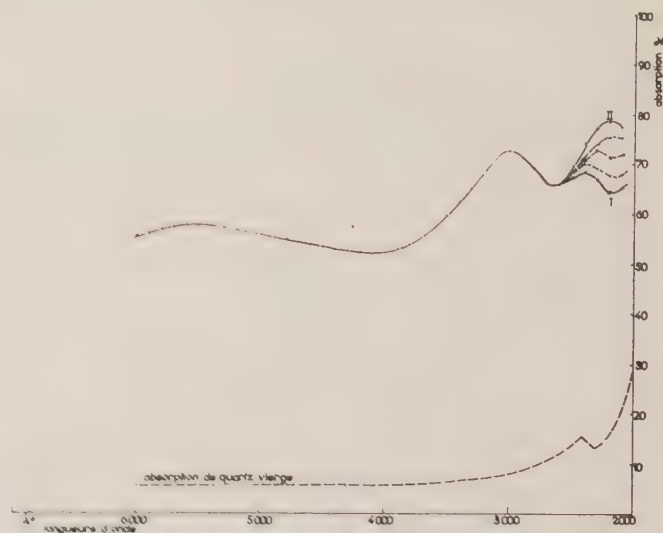


Fig. 1.

Spectre d'absorption du quartz irradié par les rayons x (500.000 r).
Courbe I : Spectre mesuré aussitôt la fin de l'excitation.
Courbe II : Spectre stable obtenu 20 minutes après la fin de l'irradiation.

de la transmission du quartz pendant qu'il est phosphorescent, et ont utilisé ce phénomène pour déterminer la courbe de déclin de la luminescence. Ce procédé nous paraît hasardeux pour deux raisons :

1. En plaçant le quartz phosphorescent devant la cellule sensible du spectrophotomètre, nous n'avons enregistré aucune émission (il se peut toutefois que nous ayons perdu trop d'intensité, dans l'impossibilité où nous étions de mettre le disque tout contre la cellule).

Il faut cependant noter que l'intensité de la phosphorescence est en valeur absolue très faible. Nous sommes arrivés, dans ce travail, à la détecter grâce à l'utilisation de compte-photons très sensibles, réagissant à des rayonnements de quelques mille photons par cm^2 . Or, on utilise dans les mesures d'absorption dont il est question, une cellule photo-

électrique. Bien que la sensibilité de cette cellule ne soit pas précisée, il est connu que ces appareils réagissent généralement à des rayonnements de quelques 10^5 à 10^6 photons.

2. Nous avons vu lors de l'étude du spectre d'émission (²⁴) que le quartz émet à partir de 2.600 Å et que l'émission est considérable à partir de 3.000 Å ; or, le maximum d'absorption situé à 3.000 Å garde une forme et une hauteur constante, que le quartz soit encore phosphorescent ou non. Il en est de même pour le maximum situé à 5.500 Å.

Quoiqu'il en soit, le spectre d'absorption reste stable, pratiquement indéfiniment, lorsque le maximum, situé à 2.200 Å, a atteint sa forme définitive, ce qui est réalisé, nous l'avons vu plus haut au bout d'un temps égal à la durée de la première partie de la phosphorescence (fig. 1).

Nous appellerons $B_{2.200}$, $B_{3.000}$, $B_{5.500}$ les bandes d'absorption créées dans le quartz par les rayons X ou γ et $C_{2.200}$, $C_{3.000}$, $C_{5.500}$ les centres absorbants correspondants.

Dans tous les cas que l'on a pu observer, les spectres d'absorption présentent la même allure, les bandes se renforçant seulement en conservant leur place quand on augmente la dose des rayons X appliqués, ou leur pouvoir de pénétration.

M. NIKITINE, de la Faculté de Strasbourg, a bien voulu se charger de faire des photographies du spectre du quartz coloré, en le plaçant dans l'azote liquide.

Sur le cliché, on ne remarque pas l'apparition de bandes plus étroites et la couleur de l'échantillon ne change pas d'une façon appréciable quand on le place dans l'azote liquide.

L'étude du spectre d'absorption après action du proche ultra-violet (jusqu'à 3.200 Å) a été entreprise en utilisant une lampe à vapeur de mercure PHILIPS PHILORA, à fenêtre de verre.

A la suite d'une irradiation prolongée (plusieurs jours), on observe une modification importante du spectre (fig. 2).

$B_{3.000}$ diminue fortement d'intensité ; $B_{5.500}$ décroît également, mais sensiblement moins que $B_{3.000}$. Le comportement de $B_{2.200}$ est difficile à établir vu la faible précision des mesures dans ce domaine. Dans certains cas, elle paraît croître légèrement, dans d'autres diminuer d'intensité, dans d'autres enfin, elle n'est pas influencée. On a ensuite cherché à voir si $B_{2.200}$ pouvait être blanchie par irradiation dans son domaine de fréquences. On s'est servi pour cela d'une lampe à vapeur de mercure à optique de quartz. Au bout de plusieurs heures d'illumination, on remarque un affaiblissement notable de $B_{2.200}$ en même temps que l'apparition d'un léger maximum à 2.500 Å, révélant la présence d'une nouvelle bande. $B_{3.000}$ et $B_{5.500}$ diminuent

d'intensité, mais l'affaiblissement de $B_{5.500}$ est plus prononcée que lorsque $B_{3.000}$ seule disparaît. Si l'on poursuit l'irradiation, l'ensemble du spectre diminue

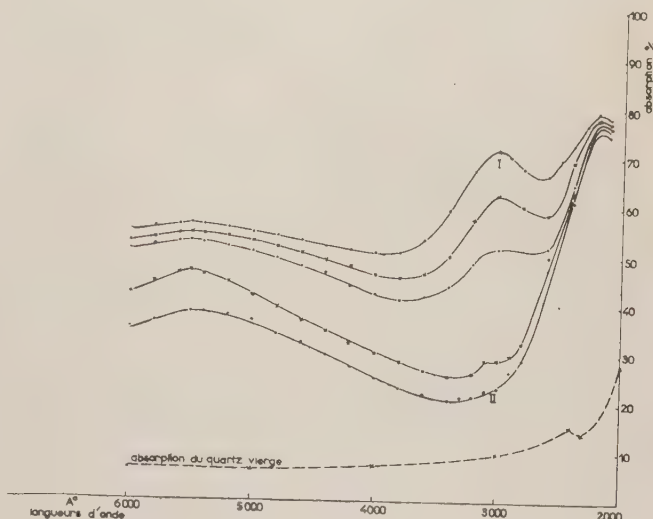


Fig. 2.

Evolution du spectre d'absorption sous l'influence de l'ultra-violet proche

I) spectre initial (500.000 r)

II) Spectre obtenu au bout de 48 heures d'irradiation par l'ultra-violet

d'intensité, cependant $B_{2.200}$ décroît plus lentement que les autres bandes et il en reste encore une partie importante quand celles-ci ont disparu (fig. 3).

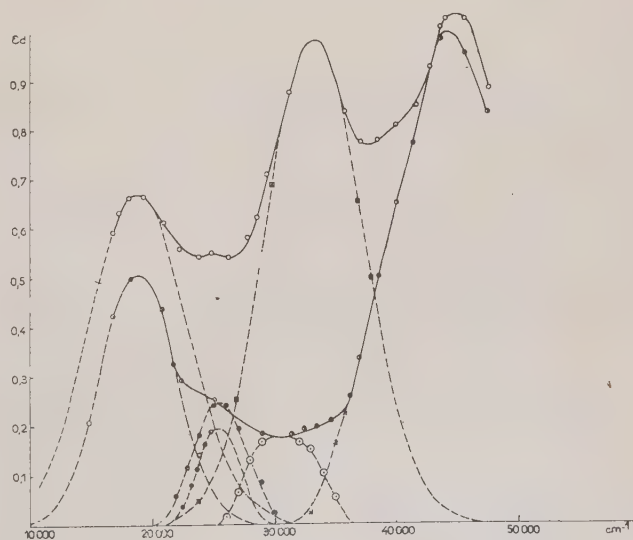


Fig. 3.

La forme du spectre d'absorption est, d'autre part, très influencée par les traitements thermiques que l'on fait subir au quartz.

A partir de 250° C, on observe un affaiblissement de $B_{3.000}$ et $B_{5.500}$, $B_{2.200}$ n'étant pratiquement pas influencée.

Si l'on maintient l'échantillon à la température constante de 300° C, $B_{3.000}$ disparaît au bout de 1 heure et demie environ. Il reste encore une partie importante de $B_{5.500}$ qui disparaît pour un réchauffage de 10 heures à cette température.

Par contre, la même expérience faite à 350° C conduit à la disparition de $B_{3.000}$ au bout d'environ 10 minutes et de $B_{5.500}$ au bout de quatre heures. $B_{2.200}$ reste inchangée ou augmente.

Mêmes phénomènes plus rapides à 400° C : $B_{2.200}$ restant pratiquement toujours intacte, tandis qu'après 1/4 d'heure, $B_{3.000}$ et $B_{5.500}$ ont disparu.

Il faut chauffer au-dessus de 500° C pour enregistrer un affaiblissement notable de $B_{2.200}$ (fig. 4).

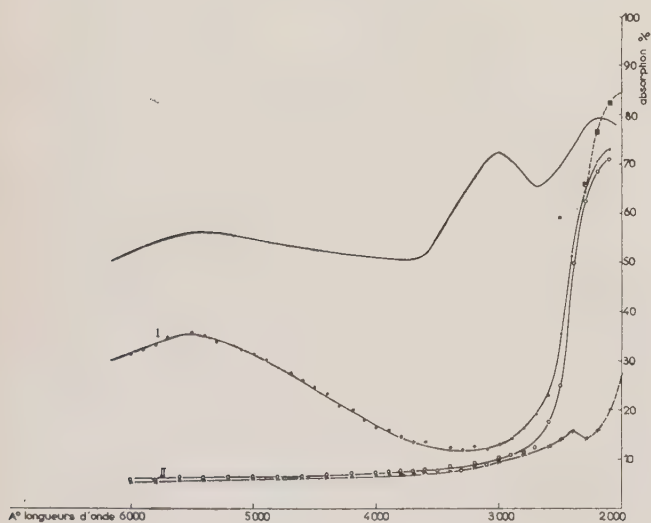


Fig. 4.

Variation du spectre d'absorption avec la température.

Courbe I : chauffage pendant 1 h. 30 à 300° C ou pendant 15 minutes à 350° C.

Courbe II : chauffage pendant 10 heures à 300° C, ou 4 heures à 350° C, ou 1/4 d'heure à 400° C.

Ces mesures sont entachées d'erreur par le fait que la plaque de quartz n'était pas maintenue continuellement à la température choisie pendant toute la durée de l'expérience, puisqu'il fallait la sortir du four pour effectuer les mesures au spectrophotomètre.

Les résultats obtenus sont cependant très reproductibles. D'autres expérimentateurs⁽²⁵⁾, ont fait des

mesures analogues pour le cas du quartz fondu irradié à la pile atomique ; ils ont observé la disparition de $B_{3.000}$ et $B_{5.500}$ dès 207° C (ils ne précisent pas la durée du réchauffage à cette température) et une augmentation de $B_{2.200}$ corrélativement à l'épuisement de $B_{5.500}$; dans le cas de l'excitation par les rayons X, nous n'avons observé ce dernier phénomène que dans un cas sur trois environ.

2. Décomposition du spectre d'absorption.

Si l'on se contente de regarder le spectre expérimental, on a l'impression d'avoir un spectre présentant trois maxima d'absorption. Pour déterminer la position exacte de ces maxima, on a tenté la décomposition du spectre en courbes de GAUSS, en partant de $B_{5.500}$ dont le côté basses fréquences ne semble pas comporter de contribution due à une autre bande. On a, en effet, constaté, en se servant du test de HENRY, que ce côté de la courbe coïncidait avec une courbe de GAUSS théorique. En procédant de proche en proche, on a constaté la présence de quatre bandes d'absorption au lieu de trois, la quatrième située à 3.700 Å étant beaucoup plus faible que ses deux voisines et, par conséquent, masquée par elles dans le spectre expérimental. Vu l'incertitude inhérente à de telles décompositions, on les a répétées sur plusieurs spectres expérimentaux et la position des différentes bandes ne diffère que de quelques centaines de cm^{-1} d'un spectre à l'autre (fig. 3).

La nouvelle bande peut être mise en évidence d'une manière plus claire sur les spectres de plaques de quartz soumises à l'action de l'ultra-violet ou de la chaleur, qui comme nous l'avons déjà dit, diminue fortement l'intensité de $B_{3.000}$.

La décomposition du spectre dans le cas d'irradiation par l'ultra-violet lointain révèle de plus l'existence d'une cinquième bande dont le maximum se situe à 2.600 Å environ (fig. 5).

Remarque : les mesures des spectres d'absorption ont été faites avec un spectrophotomètre UNICAM dont la précision au voisinage de 2.100 Å n'est pas très satisfaisante. Néanmoins, certains des spectres indiquent l'existence de bandes d'absorption de longueurs d'onde plus courtes.

En se servant de la formule de SMAKULA entre le nombre de centres actifs, l'absorption maximum et la demi-largeur des bandes on a pu déterminer le nombre de centres absorbants correspondants à chaque bande ainsi que sa variation sous l'effet de la chaleur ou de la lumière.

La formule de SMAKULA s'écrit :

$$n_{of} = 1,31 \cdot 10^{17} \frac{n'}{(n'^2 + 2)^2} \alpha_m W$$

n_0 = nombre de centres actifs, n' = indice de réfraction, α_m = absorption au sommet en cm^{-1} , W = demi-largeur en eV. Avec les constantes de la silice, on a ⁽²⁵⁾ :

$$n_0 f \doteq 10^{16} \alpha_m W$$

f est un peu inférieur à 1 car les électrons piégés ou les trous positifs perdent un peu de « force optique » par interaction avec les couches complètes des atomes environnants ⁽²⁵⁾. On l'a posé égal à 0,8 comme dans le cas des chlorures alcalins.

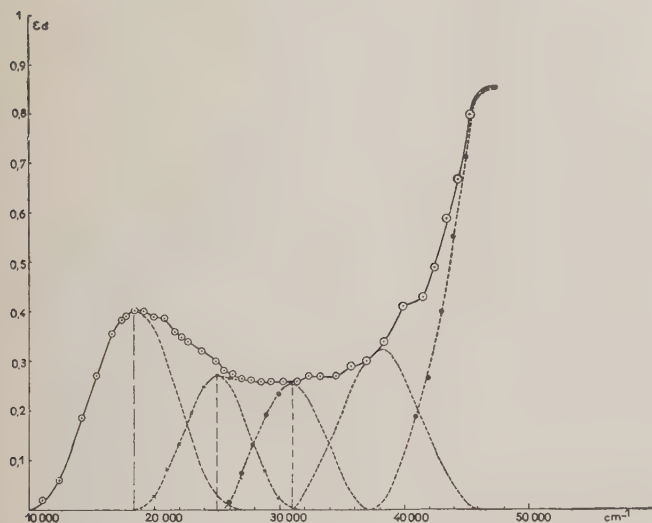


Fig. 5.

Spectre après 12 heures d'irradiation par l'ultra-violet lointain.

L'épaisseur de la plaque utilisée était de 0,15 cm. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant où l'on donne la position exacte des bandes en cm^{-1} , la largeur des bandes en électrons-volts et le nombre de centres d'absorption que l'on en déduit.

I. SPECTRE PRODUIT PAR LES RAYONS X.

Bandes	α_m	$W (\text{cm}^{-1})$	$W (\text{e.V.})$	n_0
19.000	6,8	8.000	0,985	$8 \cdot 10^{16}$
25.000	3,7	5.400	0,665	$3 \cdot 10^{16}$
33.300	7,3	10.400	1,280	$11 \cdot 10^{16}$
45.200	9,7	8.200	1,01	$12 \cdot 10^{16}$

II. SPECTRE APRÈS ACTION DU PROCHE U.V.

Bandes	α_m	$W (\text{cm}^{-1})$	$W (\text{e.V.})$	n_0	Definit.
19.000	3,3	7.800	0,96	$4 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{16}$
25.000	1,37	6.400	0,79	$1,3 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{13}$
32.000	1,36	6.000	0,74	$1,3 \cdot 10^{16}$	$10 \cdot 10^{16}$
44.600	6,67	10.800	1,33	$11 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{16}$

III. APRÈS ACTION DE L'ULTRA-VIOLET LOINTAIN.

a) 12 heures d'irradiation.

Bandes	α_m	$W (\text{cm}^{-1})$	$W (\text{e.V.})$	n_0
18.400	2,66	8.000	0,99	$3,3 \cdot 10^{16}$
25.000	1,8	6.000	0,74	$1,66 \cdot 10^{16}$
31.000	1,73	6.400	0,79	$1,70 \cdot 10^{16}$
38.500	2,2	7.400	0,91	$2,5 \cdot 10^{16}$
45.200	5,65	7.400	0,91	$6,4 \cdot 10^{16}$

b) 30 heures d'irradiation.

Bandes	α_m	$W (\text{cm}^{-1})$	$W (\text{e.V.})$	n_0	Definit.
18.400	0,9	7.200	0,90	$1 \cdot 10^{16}$	$2,3 \cdot 10^{16}$
25.000	0,53	4.800	0,59	$0,4 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{16}$
31.000	0,74	7.200	0,90	$0,84 \cdot 10^{16}$	$0,86 \cdot 10^{16}$
38.500	1,34	7.200	0,90	$1,51 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{13}$
45.200	4,18	7.800	0,96	$5 \cdot 10^{16}$	$1,4 \cdot 10^{16}$

IV. APRÈS ACTION DE LA CHALEUR.

a) 1 heure 30 à 300° C ou 15 minutes à 350° C.

Bandes	α_m	$W (\text{cm}^{-1})$	$W (\text{e.V.})$	n_0	Definit.
18.200	2,2	7.200	0,90	$2,5 \cdot 10^{16}$	$5,5 \cdot 10^{16}$
25.000	0,6	4.000	0,49	$0,3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$
33.000	0,3	4.000	0,49	2	10^{16}
44.200	5,2	8.400	1,03	$7 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{16}$

b) 10 heures à 300° C ou 4 heures à 350° C ou 1/4 d'heure à 400° C.

Bandes	α_m	$W (\text{cm}^{-1})$	$W (\text{e.V.})$	n_0	Definit.
44.000	4,8	8.200	1,01	$6 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{16}$

3. Etude de la luminescence du quartz lorsque la température s'élève à une vitesse constante.

Pour ces expériences de thermoluminescence, nous avons fait construire un four à vitesse de chauffe constante.

La vitesse de chauffe du four était « programmée ». Le principe de la régulation était le suivant : la tension d'un thermo-couple, encastré dans une encoche faite dans la plaque de quartz, était opposée à la tension prélevée sur une source de tension fixe par l'intermédiaire d'un potentiomètre dont le curseur se déplaçait au cours du temps. En pratique, la résistance de valeur voulue était placée sur le bord du cadran d'un réveil dont l'aiguille des minutes portait le curseur. La différence des deux tensions était « hachée » 180 fois par seconde et, après amplification, agissait sur un relais qui coupait le courant

de chauffage du four, chaque fois que sa température dépassait la valeur imposée. L'inertie du four était suffisamment faible pour que l'écart entre le programme et la température réelle ne dépasse jamais 2/10 de degré centigrade au-dessous de 600° C, pour la vitesse de chauffe la plus lente (1° par minute). L'écart était évidemment plus grand, de l'ordre de 1°, pour les vitesses de chauffe de l'ordre de 10° par minute.

Le four était réglé à la vitesse de chauffe de 4° C par minute. L'intensité de la lumière émise était enregistrée toutes les demi-minutes.

L'intensité de la phosphorescence, à certaines températures, dépassant de beaucoup l'intensité maximum pour laquelle la réponse du compteur cesse d'être linéaire, un filtre constitué de grilles métalliques noircies, atténuait dans un rapport connu l'intensité de la lumière émise.

D'autre part, l'émission propre des résistances du four était mesurée avant chaque expérience.

La courbe de thermoluminescence de la figure 6 a été construite en portant en ordonnées l'intensité réelle de la phosphorescence (c'est-à-dire l'intensité enregistrée au compteur, multipliée par l'inverse du facteur de réduction du filtre et diminuée de l'émission des résistances). En abscisses, on a porté la température de l'échantillon de quartz en degrés centigrades.

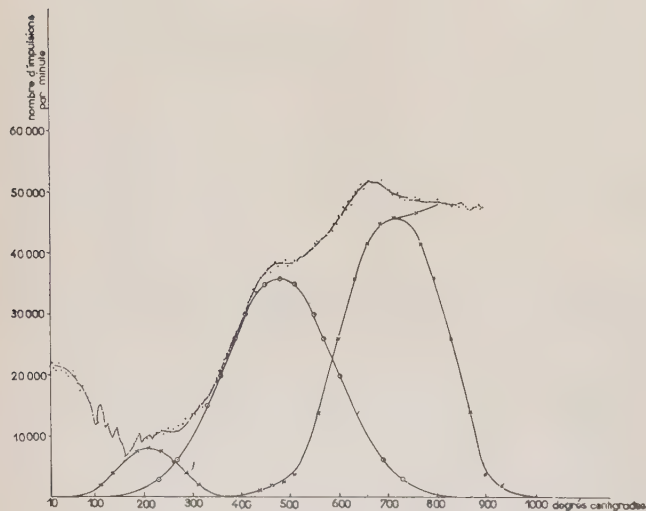


Fig. 6. Courbe de thermoluminescence, vitesse de chauffage = 4° C par minute.

Cette courbe présente un maximum aux environs de 40° C, un maximum très peu accusé aux environs de 190° puis un maximum très élevé à 660° C.

Toutefois, il est important de noter que le tracé de la courbe est le résultat de plusieurs expériences

car, par suite de la fragilité du four, il nous a été impossible de le faire marcher sans interruption pour obtenir la courbe complète en une seule fois.

La décomposition en courbes de GAUSS, représentée sur la figure 6 nous a été inspirée par la forme du spectre d'absorption et surtout par ses variations sous l'effet de la température ou de l'ultra-violet. Elle rend assez bien compte de la forme expérimentale de la courbe de thermoluminescence. Remarquons cependant que le rapprochement avec le spectre d'absorption n'est valable que si les centres responsables des bandes d'absorption disparaissent en émettant des radiations dans le domaine de sensibilité spectrale du photo-compteur, c'est-à-dire entre 2.200 et 3.300 Å, ce qui est loin d'être sûr.

4. Etude théorique des courbes de thermoluminescence

La phosphorescence du quartz est la somme des émissions séparées dues à chaque espèce de pièges. La forme de la courbe de déclin et ses variations avec la température dépendent alors de la distribution des profondeurs des pièges. L'étude des courbes de thermoluminescence nous fournit une méthode de détermination de la répartition des énergies correspondant aux différents pièges. En effet, les pièges d'une profondeur donnée disparaissent à une température donnée avec émission de lumière. Il y a correspondance entre les courbes de déclin à température constante et les courbes de thermoluminescence : par exemple, ce sont les pièges profonds qui donnent naissance à la phosphorescence quand le corps est maintenu à une température constante élevée et ce sont eux d'autre part qui contribuent à la formation des maxima de la courbe de thermoluminescence du côté des hautes températures.

On va rappeler brièvement comment on établit la représentation mathématique des courbes de thermoluminescence (27, 28).

Soit N le nombre d'électrons piégés au temps t ; leur vitesse de libération est :

$$dN/dt = -pN = s N \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (3)$$

On supposera d'abord que tous les pièges ont la même profondeur et que l'électron libéré va se combiner directement à un centre V , c'est-à-dire qu'il n'y a pas de repiégeage.

L'intensité de luminescence I est alors proportionnelle à la vitesse d'apport des électrons aux centres luminescents :

$$I = C \, dN/dt = -C N s \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (4)$$

De (3), on tire :

$$dN/N = -s \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) dt \quad (5)$$

Si β est la vitesse de chauffe :

$$dT = \beta dt$$

En intégrant (5), il vient :

$$\text{Log } N/N_0 = -\frac{1}{\beta} \int_0^T s \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$$

d'où :

$$N = N_0 \exp \left[-\frac{1}{\beta} \int_0^T s \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \right]$$

par conséquent :

$$I = C. N_0 \exp \left[-\frac{1}{\beta} \int_0^T s \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \right] s \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

C'est l'équation de la courbe de thermoluminescence. Le maximum de la courbe expérimentale se produit à une température T_G , telle que :

$$s \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT_G [1 + f(s, \beta)]}\right) = 1 \quad (7)$$

$f(s, \beta)$ étant toujours petit par rapport à 1 [RANDALL (7)]. De (7), on tire :

$$E = T_G (1 + f(s, \beta)) R \text{ Log } s \quad (8)$$

E est donc proportionnel à T_G et connaissant T_G , il est possible de déterminer l'énergie d'activation.

D'autre part, le temps moyen τ que passe l'électron dans un piège étant l'inverse de sa probabilité de sortie, on a :

$$\tau = 1/p = s^{-1} e^{E/RT}$$

d'où :

$$\text{Log } \tau = E/RT - \text{Log } s$$

en combinant cette équation avec l'équation (8), on obtient :

$$\text{Log } \tau = \text{Log } s \frac{T_G (1 + f(s, \beta)) - T}{T} \quad (9)$$

On relie ainsi la période du déclin de la phosphorescence à la température T et la température du maximum de la courbe de thermoluminescence.

En réalité, l'équation (9) est seulement une approximation, car on a supposé que chaque partie de la courbe de thermoluminescence correspondait à une seule valeur de E. En fait, la courbe de thermoluminescence résulte de la superposition de plusieurs pics, correspondant chacun à une valeur déterminée de E. Pendant la phosphorescence, chaque maximum de la courbe de thermoluminescence correspond à une série de périodes de décroissance dont la moyenne est fournie par l'équation (9). RANDALL et WILKINS ont montré que cette approximation est justifiée (28).

Les équations (8) et (9) montrent que pour obtenir E et τ en fonction de T_G , il faut déterminer les valeurs de s et $f(s, \beta)$. RANDALL et WILKINS (28) proposent une méthode très complexe pour cette détermination. Dans le cas du quartz, elle est difficilement applicable, les différents maxima de la courbe de thermoluminescence n'étant pas suffisamment séparés. On va donc admettre en première approximation que le terme $f(s, \beta)$ étant petit par rapport à l'unité, peut être négligé. Quant à s, il sera supposé égal à 10^{11} . C'est en effet un nombre voisin de la fréquence fondamentale de vibration qui intervient dans les expressions théoriques de la chaleur spécifique, mais un peu inférieur en raison de la perturbation apportée dans le réseau par le centre [MOTT et GURNEY (29)].

Les équations (8) et (9) prennent alors les formes simplifiées :

$$E = T_G \cdot R \cdot \text{Log } s \quad (10)$$

et :

$$\text{log } \tau = \text{Log } s \frac{T_G - T}{T} \quad (11)$$

Elles fourniront seulement des valeurs approchées de E et τ . En remplaçant dans la formule (10) s et R par leur valeur, on obtient :

$$E = 2,303 \cdot 11 \cdot 2 \cdot T_G$$

ou :

$$E \approx 51 \cdot T_G \quad (12)$$

Si l'on observe la courbe de thermoluminescence du quartz, la portion comprise entre 300 et 500° C suggère l'existence d'une courbe de GAUSS (fig. 6).

Les points de cette portion de courbe situés entre 320 et 420° C coïncident effectivement avec ceux d'une courbe de GAUSS théorique dont le maximum se situe à 480° C.

Une fois cette courbe construite, on en déduit par soustraction de la courbe expérimentale deux autres courbes de GAUSS dont les maxima se situent respectivement à 215 et 715° C.

On a ainsi mis en évidence trois bandes qui seront désignées par la suite par A_1 , A_2 et A_3 dont les maxima se situent à :

$$T_1 = 215^\circ \text{ C ou } 488^\circ \text{ K}$$

$$T_2 = 480^\circ \text{ C ou } 753^\circ \text{ K}$$

$$T_3 = 715^\circ \text{ C ou } 988^\circ \text{ K}$$

La formule (12) permet alors de calculer l'énergie des pièges responsables de ces bandes :

$$\text{Pour } A_1 : E_1 = 51 \cdot 488 = 25 \text{ Kcal.}$$

$$\text{Pour } A_2 : E_2 = 51 \cdot 753 = 38,4 \text{ Kcal.}$$

$$\text{Pour } A_3 : E_3 = 51 \cdot 988 = 50,4 \text{ Kcal.}$$

Les vies moyennes des pièges seront données à diverses températures par la formule (11) :

$$A \ 20^\circ \text{ C} :$$

$$\text{Log } \tau_1 = \text{Log } 10^{11} \frac{488 - 293}{293}$$

D'où :

$$\tau_1 = 4.10^6 \text{ secondes (environ 1.000 heures)}$$

D'une manière analogue, on trouve :

$$\tau_2 = 3.10^{16} \text{ sec.}$$

et :

$$\tau_3 = 4.10^{28} \text{ sec.}$$

Etant donné qu'un an correspond à environ 3.10^7 secondes, on voit que les vies moyennes des pièges correspondant à A_2 et A_3 sont pratiquement infinies à la température ordinaire.

A 200°C , τ_1 devient très petit, tandis que τ_2 et τ_3 sont encore importants.

La phosphorescence du quartz a été étudiée à quelques températures constantes, supérieures à 200°C , en particulier à 300 , 350 et 400°C . Il est donc intéressant de calculer la vie moyenne à ces températures des pièges produisant les bandes A_2 et A_3 de la courbe de thermoluminescence.

On trouve que :

A 300°C	$\tau_2 = 2.580 \text{ sec.}$ soit environ 45 minutes
	$\tau_3 = 8.10^8 \text{ sec.}$
A 350°C	$\tau_2 = 160 \text{ sec.} = 2,66 \text{ minutes}$
	$\tau_3 = 24.10^5 \text{ sec.}$
A 400°C	$\tau_2 = 16 \text{ sec.}$
	$\tau_3 = 2.10^6 \text{ sec.}$
A 500°C	$\tau_3 = 934 \text{ sec.} \# 15 \text{ minutes.}$

La décroissance de la phosphorescence est pratiquement instantanée à 400°C , correspondant par conséquent à une vie moyenne de quelques secondes pour les centres luminescents. Ceux-ci appartiendraient donc à la bande A_2 de la courbe de thermoluminescence, les centres plus profonds n'étant pas encore touchés à cette température.

La courbe de déclin à 350°C présente, dans sa première partie, une période de décroissance d'environ 3 minutes qui correspond à la vie moyenne dans les pièges responsables de A_2 .

La période de la courbe de déclin à 300°C est trop courte pour correspondre seulement aux électrons dont la libération engendre A_2 ; les électrons responsables de A_1 doivent également intervenir dans le déclin à cette température.

5. Relation entre le spectre d'absorption et la courbe de thermoluminescence.

Dans le cas de la courbe de thermoluminescence les bandes d'émission sont dues uniquement aux électrons piégés, tandis que dans le cas de la courbe d'absorption, les bandes sont produites aussi bien par les électrons piégés que par les trous positifs.

S'il est possible d'établir des relations entre certaines bandes de ces deux courbes, cela nous permettra de déterminer quelles bandes d'absorption sont dues aux centres F. Mais ceci suppose évidem-

ment que les centres F disparaissent en émettant de la lumière dans le domaine de sensibilité de nos cellules (de 2.200 à $3.200 \text{ \AA}$).

Comme on vient de le dire, si l'on maintient l'échantillon de quartz à la température constante de 300°C , $B_{3.000}$ disparaît presque totalement au bout d'une heure et demie environ, alors qu'à 350°C , dix minutes suffisent à produire le même effet. Or, le calcul a montré que la vie moyenne des centres responsables de la bande A_2 de la courbe de thermoluminescence est de 45 minutes à 300°C et de 3 minutes environ à 350°C . Il faut donc chauffer 2 heures à 300°C et 9 minutes à 350°C (trois périodes de déclin) pour faire disparaître la majorité de ces centres.

Ces durées concordent donc assez bien avec les temps de chauffage nécessaires à la disparition de $B_{3.000}$ aux mêmes températures. Enfin, l'énergie thermique d'activation a été trouvée égale à $38,4 \text{ Kcal}$ pour A_2 tandis que l'on sait, d'autre part, que $B_{3.000}$ est vidée par un rayonnement de longueur d'onde égal à l'une quelconque des longueurs d'onde de son domaine de fréquences. $B_{3.000}$ commence vers 20.000 cm^{-1} , ce qui correspond à une énergie d'activation optique de : $E_{opt} \# 62 \text{ Kcal}$.

L'énergie thermique de dissociation d'un centre colorant a généralement une valeur voisine de la moitié de l'énergie correspondant à la longueur d'onde de la lumière absorbée [MOTT et GURNEY⁽²⁹⁾]. Dans le cas du quartz, le rapport $E_{th}/E_{opt} \# 0,6$. Les résultats précédents permettent donc d'attribuer $B_{3.000}$ à des centres F.

De même, lorsque l'on fait disparaître optiquement $B_{2.200}$ et $B_{2.600}$, une énergie de 90 Kcal est nécessaire pour la première et de 80 Kcal , pour la seconde. Or, on a vu que l'énergie d'activation thermique correspondant à A_3 est de 50 Kcal , donc environ la moitié des précédentes. De plus, il faut chauffer au-dessus de 500°C pour obtenir un affaiblissement important de $B_{2.200}$ et la période de déclin des centres responsables de A_3 est à cette température de 15 minutes. Au-dessus de 700°C , $B_{2.200}$ disparaît complètement et le maximum d'émission de A_3 est à 715°C . Il est donc naturel de supposer que A_3 est engendrée par la disparition des centres absorbants de $B_{2.200}$ et $B_{2.600}$ qui seraient par suite des bandes F. MEYER et GUÉRON ont observé également la disparition optique de $B_{2.200}$ ⁽²⁵⁾, mais ils la considèrent comme une bande V.

Quant à $B_{5.500}$ et $B_{3.700}$, elles se composent optiquement et thermiquement comme des bandes V. En effet, il est impossible de les faire disparaître en les irradiant dans leur domaine de fréquences et d'autre part, elles subsistent à des températures pour lesquelles elles auraient dû disparaître si elles étaient dues à des électrons piégés.

En admettant cette attribution des bandes d'absorption aux centres F et V, considérons le nombre de centres de chaque espèce disparu pendant 18 heures d'irradiation par ultra-violet lointain (tableau III). Ce cas nous paraît le plus intéressant car il fait apparaître la bande à 2.600 Å (38.500 cm^{-1}) que nous n'avons pas pu séparer nettement de la bande 45.200 dans les autres expériences.

Nombre de centres V disparus : $3,6 \cdot 10^{16}$.

Nombre de centres F disparus : $4,3 \cdot 10^{16}$.

La concordance est donc assez bonne surtout en

tenant compte des approximations théoriques et de l'incertitude inévitable de la décomposition en courbes en cloche. En outre, une partie des électrons libérés des centres F peut être consommée par le repiégeage ou par des centres V, situés en dehors de notre domaine spectral.

Remarque : l'augmentation dans certains cas de $B_{2.200}$ sous l'influence du proche ultra-violet ou de la chaleur peut être l'indice d'un échange d'électrons entre $B_{3.000}$ et cette bande, $B_{3.000}$ jouant le rôle de bande F' (bande de recapture) par rapport à $B_{2.200}$.

PHOTOSTIMULATION ET COLORATION DU QUARTZ FONDU IRRADIÉ PAR LES RAYONS X OU γ

1. Photostimulation.

Au cours d'une série d'expériences, un phénomène particulier a perturbé les mesures. Il s'agit de l'action sur le quartz irradié par les rayons X ou γ de la lumière visible, c'est-à-dire de longueur d'onde très supérieure à celle du rayonnement excitateur initial. Cette action se traduit par une augmentation instantanée de l'intensité de la phosphorescence émise, ce qui perturbe la courbe de décroissance si l'on ne prend pas la précaution de travailler à l'abri de toute lumière.

De même, si l'on soumet un quartz irradié, mais dont la phosphorescence est éteinte, à un rayonnement visible, on observe également une renaissance de la luminescence ultra-violette et on peut tracer expérimentalement une nouvelle courbe de décroissance. Cette « réanimation » est réalisable même fort longtemps après l'extinction de toute luminescence et pratiquement, il n'a pas été possible de déterminer un laps de temps au bout duquel la « réanimation » fut irréalisable.

Cette induction de la phosphorescence par la lumière visible ne se produit que pour des disques de quartz préalablement irradiés aux rayons X ou γ , tous les essais effectués sur du quartz vierge ayant été infructueux. Ce fait met nettement en évidence que le phénomène de la réanimation est lié à l'excitation préalable par les rayons X ou γ .

Nous avons étudié en détail cette photo-stimulation et en particulier nous avons cherché à préciser le domaine spectral actif.

Pour cela, nous avons irradié un échantillon dont la phosphorescence était éteinte avec le rayonnement sortant d'un monochromateur, éclairé par un tube

de CHALONGE. On a pu ainsi noter que la réanimation se produit pour des longueurs d'ondes comprises entre 3.000 et 5.500 Å.

En ce qui concerne la courbe de décroissance de la phosphorescence de réanimation, elle présente la même allure que la courbe de décroissance de la luminescence primaire, engendrée par l'action des rayons X (fig. 1). On enregistre une décroissance très rapide au début, suivie d'un déclin plus lent. On vérifie, comme dans le cas de la phosphorescence primaire que ces deux processus suivent des lois cinétiques différentes, le premier ayant un ordre voisin de 8, et le second obéissant à une loi de premier ordre (fig. 2).

L'intensité initiale et la durée de la phosphorescence photostimulée sont cependant beaucoup plus faibles que les grandeurs correspondantes dans le cas de la luminescence primaire. Les constantes k du premier processus ne peuvent pas être comparées entre elles, les ordres étant différents.

Si l'on augmente progressivement la dose de rayons ultra-violets reçue par l'échantillon de quartz, l'intensité initiale de la phosphorescence « stimulée » croît, atteint un palier, puis décroît lentement, de telle sorte que pour une dose de lumière excitatrice suffisante, la réanimation devient impossible (fig. 3). La valeur de l'intensité correspondant au palier est, pour des conditions identiques d'excitation par l'ultra-violet, proportionnelle à la dose de rayons X ou γ reçue, comme le montrent les chiffres suivants :

500.000 R	correspondent à 1.500 impulsions par minute.
250.000 R	correspondent à 780 impulsions par minute.
100.000 R	correspondent à 350 impulsions par minute.
50.000 R	correspondent à 160 impulsions par minute.

Signalons incidemment que l'on pourrait imaginer un dosimètre à rayons X, basé sur cette remarque.

Lorsque la faculté de réanimation a disparu, il suffit de maintenir le disque de quartz, à l'obscurité, pendant quelques heures à la température ambiante, pour qu'il redevienne possible de le rendre phosphorescent par l'action de la lumière ultra-violette. Les centres luminescents, responsables de la réanimation se reforment donc peu à peu. C'est ainsi qu'il a été possible de réanimer le même disque de quartz, tous les jours, pendant plus de trois mois. Il recevait chaque jour la dose de rayons ultra-violet d'une lampe PHILIPS-PHILORA suffisante pour produire la luminescence maximum, correspondant par conséquent au début du palier de la figure 3. L'intensité de la phosphorescence lorsque le palier était atteint diminuait chaque jour.

La possibilité de réanimation disparaît d'autre part lorsque l'on chauffe le disque

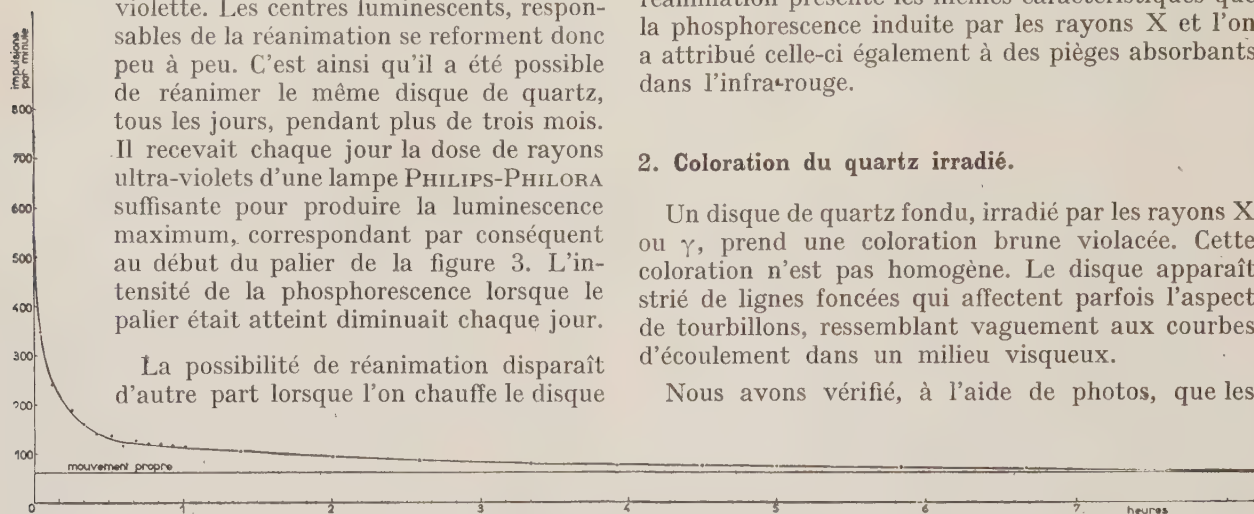


Fig. 1. — Décroissance de l'intensité de réanimation (Disque de quartz exposé 15 minutes à l'ultra-violet).

de quartz, pendant deux heures à 300° C. Dans ces conditions, la coloration visible produite dans l'échantillon par les rayons X n'est qu'affaiblie; par contre, la bande d'absorption située vers 3.000 Å, a complètement disparu.

Tentative d'explication du phénomène de réanimation. — Si l'on irradie le quartz coloré par les rayons X à l'aide du proche ultra-violet, l'échantillon redevient phosphorescent et, d'autre part, la bande à 3.000 Å du spectre d'absorption disparaît, peu à peu.

Lorsque $B_{3.000}$ a complètement disparu, il est impossible d'obtenir la phosphorescence de réanimation, mais si l'on maintient le quartz pendant deux mois, à l'obscurité et à température ordinaire, $B_{3.000}$ se reforme avec une intensité voisine du tiers de son intensité primitive et l'échantillon redevient luminescent, sous l'action de l'ultra-violet.

L'intensité de $B_{5.500}$ est affectée par la disparition de $B_{3.000}$, mais elle ne varie pas lorsque cette dernière bande réapparaît.

On peut donc supposer qu'une partie des électrons, libérés par l'ultra-violet des centres F de $B_{3.000}$, ne va pas se combiner directement aux centres V de $B_{5.500}$. Elle retombe dans des pièges, nécessairement peu profonds, puisque l'agitation thermique seule

suffit pour les vider. Les nouveaux centres F, centres de recapture (^{30,31}) absorbent probablement à des longueurs supérieures à 10.000 Å, car la décomposition du spectre après action de l'ultra-violet proche n'a révélé l'apparition d'aucune bande nouvelle entre 10.000 et 2.000 Å.

On a vu d'ailleurs que la phosphorescence de réanimation présente les mêmes caractéristiques que la phosphorescence induite par les rayons X et l'on a attribué celle-ci également à des pièges absorbants dans l'infra-rouge.

2. Coloration du quartz irradié.

Un disque de quartz fondu, irradié par les rayons X ou γ , prend une coloration brune violacée. Cette coloration n'est pas homogène. Le disque apparaît strié de lignes foncées qui affectent parfois l'aspect de tourbillons, ressemblant vaguement aux courbes d'écoulement dans un milieu visqueux.

Nous avons vérifié, à l'aide de photos, que les

figures obtenues étaient caractéristiques du disque : une fois le disque décoloré à 400° C et reirradié, les taches apparaissaient aux mêmes endroits que la première fois et avaient la même forme, quelle que soit la source utilisée, rayons γ (1,2 et 1,5 Mev) ou rayons X de 30 ou 400 KV.

On peut penser que les figures observées correspondent soit à des lignes de tension internes, soit à des limites de formations microcristallines noyées

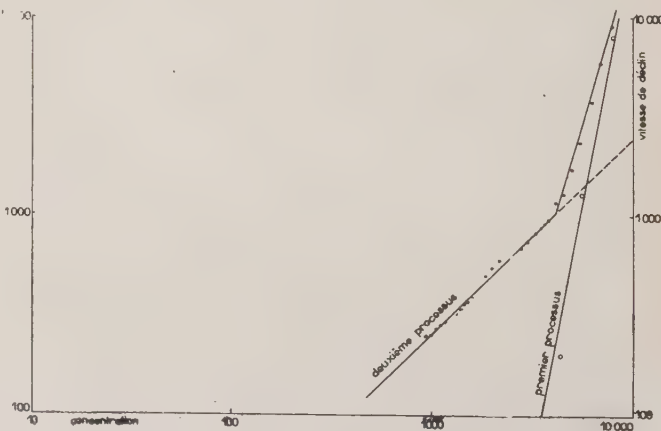


Fig. 2. — Cinétique de la réanimation.

dans la masse vitreuse, soit enfin à des « dislocations » de nature chimique, produites au moment où le quartz fondu coule encore avant de prendre en masse vitreuse.

La première hypothèse a été émise par SEITZ ⁽³²⁾ qui suppose en effet que les tensions associées aux irrégularités augmentent l'intensité de coloration du quartz vitreux. Elle est aussi en accord avec les observations de LIETZ ⁽³³⁾ qui n'observe une coloration du quartz cristallin par des rayons X qu'en le soumettant à une déformation mécanique. Nous avons examiné notre plaque au microscope polarisant et nous n'avons pu mettre en évidence aucune tension.

Il faut noter qu'une plaque de quartz chauffée à plus de 1.100° C et abandonnée ensuite jusqu'à ce

cations, des atomes étrangers, etc... Or, dans notre cas, il s'agit d'une substance vitreuse, qui peut être décrite grossièrement comme un cristal perturbé dans tous ses points. On pourrait donc s'attendre *a priori* à ce que la coloration soit microscopiquement et macroscopiquement homogène. Or, ce n'est pas le cas. On est donc obligé de conclure que même dans un verre, il existe des régions macroscopiquement plus fortement perturbées que d'autres, ces régions correspondant, par exemple comme sur le cliché 1 à des lignes d'écoulement du quartz au moment de sa solidification. Il faut remarquer que vu dans un microscope polarisant, on n'observe aucune cristallinité, ni dans les domaines colorés, ni dans les domaines incolores.

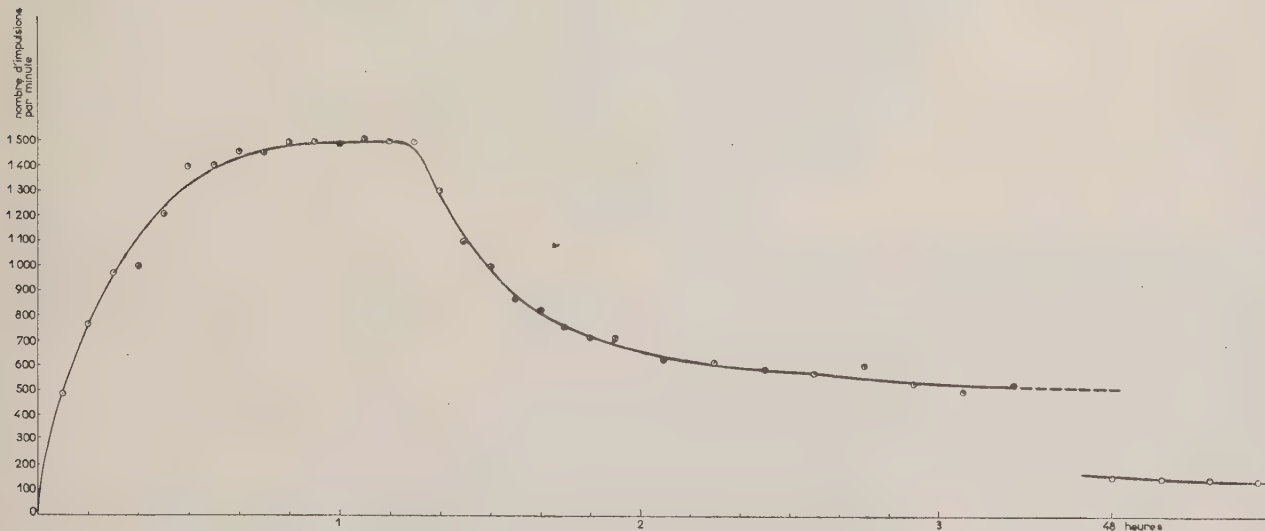


Fig. 3. — Réanimation en fonction de la durée d'irradiation par l'ultra-violet proche.

qu'elle ait repris la température ambiante, puis irradiée aux rayons X a encore donné une coloration violette non uniforme.

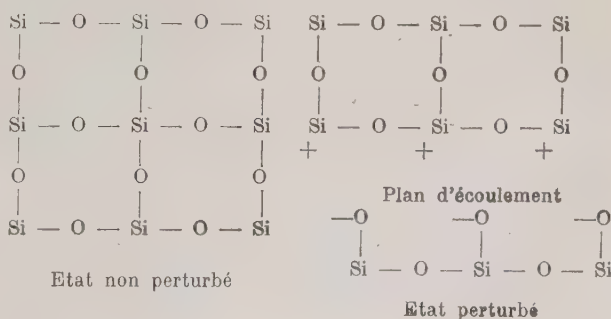
La deuxième hypothèse a été émise par M. CURIE ⁽³⁴⁾, DEBYE et BUECHE ⁽³⁵⁾ et PREBUS et MICHE-
NER ⁽³⁶⁾. M. DESPUJOLS a bien voulu faire un diagramme aux rayons X de nos plaques. Aucune structure microcristalline n'a pu être mise en évidence, seuls les larges anneaux du quartz amorphe apparaissant sur le cliché.

La coloration non homogène du quartz (photos 1-2) présente un intérêt de deux points de vue et on compte en entreprendre l'étude systématique dans un proche avenir. On se contentera d'indiquer ici quelques questions qu'elle soulève.

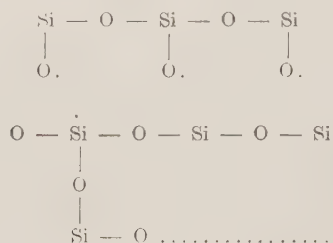
1. Structure du verre de silice.

On admet en général que la phosphorescence est liée à des perturbations de la maille par des dislo-

Il apparaîtrait donc, que dans le quartz à l'état liquide, juste au-dessus du point de solidification, il existe entre autres, des chaînes siliciques très longues perturbées le long de toute la chaîne, par exemple par l'arrachement d'une chaîne d'oxygène. D'une manière schématique en supposant un réseau cubique plan, on aurait donc :



Les électrons résiduels sur l'oxygène seraient alors arrachés par le rayonnement et fixés sur les atomes de silice en donnant des structures avec l'oxygène et la silice ayant un caractère radicalaire. La bande d'absorption située à 5.500 Å pourrait éventuellement être attribuée à l'oxygène radicalaire. En effet, M. CHAPIRO a observé une bande située à une longueur d'onde très voisine dans le méthacrylate de méthyle solide irradié avec les rayons γ :



La bande d'absorption à 3.000 Å serait dans ce cas due aux atomes $\cdot\text{Si}$. On peut se demander

si la rupture par écoulement des liaisons Si-O qui sont partiellement covalentes se fera en donnant naissance à des ions ou à des atomes avec une valence libre. On a opté pour la première hypothèse, car ainsi une augmentation de la distance Si-O d'environ 20 %, n'entraîne qu'une diminution de l'énergie de liaison du même ordre, tandis que s'il s'agit d'une rupture en atomes neutres, un tel déplacement correspondrait à une diminution de l'énergie de liaison de près de 100 %.

2. Sort des électrons lents.

On sait que les électrons COMPTON formés par des rayonnements ionisants et les électrons secondaires perdent leur énergie par ionisation et excitation électronique aussi longtemps qu'ils disposent de l'énergie suffisante. Une fois leur énergie tombée au-dessous de quelques volts (énergie d'excitation électronique), la perte de l'énergie s'effectue par excitation des vibrations moléculaires ou des vibrations du réseau. La question se pose de savoir quel est le sort des électrons « thermalisés », c'est-à-dire dont l'énergie ne suffit plus pour exciter de telles vibrations. Selon certains auteurs [MAGEE et SAMUEL (?)], ces électrons restent dans le champs de l'ion positif dont ils sont issus et retournent pour se recombinaison avec lui. D'autres, plus nombreux (JAFÉ, LÉA, PLATZMANN) pensent que dans certains cas, ils peuvent être fixés par des atomes en donnant des ions négatifs. Remarquons que dans notre modèle, les électrons se combineraient avec $\geq \text{Si}^+$. La dis-

continuité de la coloration laisse supposer que cette fixation n'est pas possible partout. On peut se demander alors si tous les électrons thermiques voyagent à travers le cristal jusqu'au moment où ils trouvent des ions ou plutôt des amas d'ions $\geq \text{Si}^+$, ou si les électrons arrachés dans des régions du cristal relativement peu perturbées se recombinaison avec les ions parents ou d'autres ions de la trajectoire ou de la grappe sans donner lieu à une coloration et si seuls les électrons créés dans les domaines fortement perturbés sont captés en donnant des centres colorés. L'objection principale contre la première hypothèse, c'est qu'elle exige que les électrons thermiques se déplacent dans un isolant sur des distances de l'ordre de 0,1-0,2 mm. Elle se serait imposée si l'on avait trouvé que le nombre de centres colorés était quantitativement égal au nombre d'ions formés par le rayonnement. Or, voici les chiffres. En irradiant les plaques de quartz de 0,15 cm d'épaisseur par 500.000 röntgens, on peut évaluer de la manière suivante le nombre de paires d'ions formées par cm^3 :

$$\text{P.I.} = 1,6.10^{12} \rho \cdot \text{Dose } r \frac{1 - e^{-\mu x}}{\mu x}$$

où μ = le coefficient d'absorption et x l'épaisseur de la plaque. Le rapport μ/ρ n'est pas connu pour la silice. Nous avons admis $(\mu/\rho)_{\text{Si}} = 15$ et $(\mu/\rho)_0 = 2,4$ pour $\lambda = 0,9 \text{ Å}$, $\rho \text{ SiO}_2 = 2,5$, d'où $\mu \sim 50$.

On trouve alors pour 500.000 röntgens :

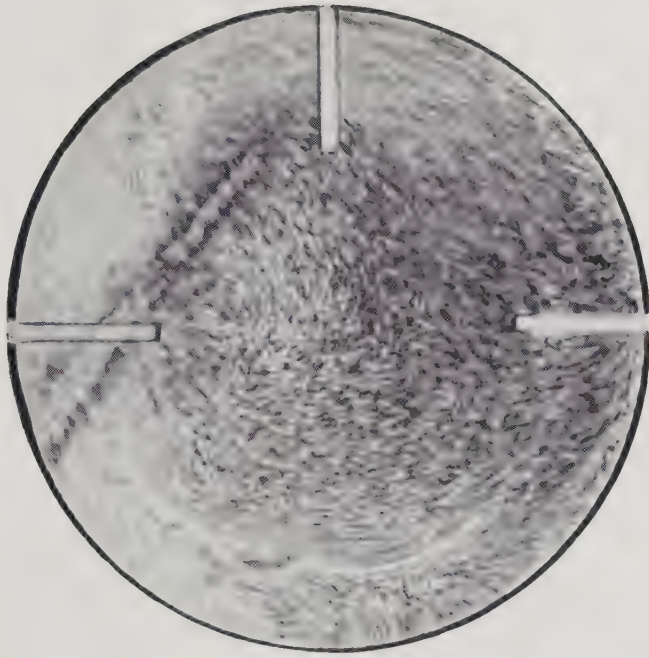
$$\text{PI} = \frac{2,5.1,6.10^{12} \cdot 5.10^5}{50.0,15} = 2,5.10^{17}$$

Rappelons que nous avons trouvé $2,3.10^{17}$ centres F,⁽¹⁰⁾ c'est-à-dire $2,3.10^{17}$ paires d'ions.

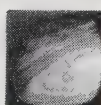
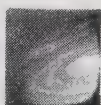
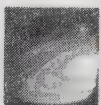
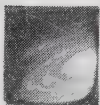
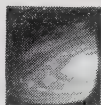
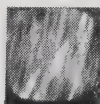
Il apparaîtrait selon ce calcul que tous les électrons arrachés par le rayonnement se retrouvent dans les centres colorés, quoique ceux-ci ne représentent en gros que la moitié du volume de la plaque. Toutefois, il faut remarquer que, aussi bien l'équation donnant le nombre de paires d'ions que la formule de SMAKULA ne sont que des approximations assez grossières et il ne faut pas attacher trop d'importance à la concordance.

En effet, le nombre de centres colorés ne peut représenter qu'une fraction des paires d'ions formés, car on sait qu'il existe une fluorescence appréciable au cours de l'irradiation, c'est-à-dire qu'un certain pourcentage des paires d'ions se recombine immédiatement. Pour pouvoir décider de l'hypothèse à adopter, il nous paraît nécessaire :

1. d'étudier séparément l'absorption dans les parties de plaque absorbant dans le visible (colorées) et les parties n'absorbant pas dans le visible, mais



Clichés 1.



Clichés 2. — (Photographies prises à différentes profondeurs
dans le disque de quartz.)

qui peuvent éventuellement absorber dans l'ultra-violet ;

2. d'étudier la formation et éventuellement l'évolution des taches dans des temps extrêmement courts, par exemple excitation par un générateur linéaire pulsé après une pulsation (durée 10^{-6} sec.) et cinématographie ultra-rapide.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) TETSUGORO FUTAGAMI. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japon*, 1938, 66.20, 458.
- (2) SHIN-PIAW-CHOONG. — *J. Phys. Radium*, 1943, 2.41.3.
- (3) CHOONG. — *Proc. Physics Soc.*, 1945, 57, 49.
- (4) F. S. DANTON et I. ROWBOTTOM. — *Trans. Far. Soc.*, 1954, 50.5, p. 480.
- (5) MEYER et GUÉRON. — *J. chim. phys.*, 1952, 49, 204.
- (6) M. LAUTOUT. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, 234, 330.
- (7) R. AUDUBERT, M. BONNEMAY et M. LAUTOUT. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, 230, 1771-1772.
- (8) J. MATTLER. — *C. R. Ac. des Sci.*, 1953, 216, 760.
- (9) J. MATTLER. — *Ibid.*, 1943, 217, 143.
- (10) R. AUDUBERT et VAN DOORMAL. — *C. R. Ac. Sc.*, 1933, 196, 1883.
- (11) R. H. BUSO et M. LAUTOUT. — *J. Chim. phys.*, 1952, 49, 9, 513.
- (12) MOTT et GURNEY. — *Electronic Processes in Ionic Crystals* (O.U.P. Oxford, 1948).
- (13) GARLICK. — *Luminescent Materials* (O.U.P. Oxford, 1949).
- (14) RANDALL et WILKINS. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1945, 184, 366.
- (15) M. CURIE. — *Fluorescence et phosphorescence*, 1946 (Hermann).
- (16) H. W. LEVERENZ. — *Luminescence of Solids*, 1953.
- (17) BROWN et THOMAS. — *Nature*, 1952, 169, 35.
- (18) VEDNEVA. — *C. R. U.R.S.S.*, 1948, 60, 865.
- (19) LAEMLEIN. — *Compt. Rend. U.R.S.S.*, 1944, 43, 234.
- (20) HOFMANN. — *Z. Anorg. Chem.*, 1931, 197, 29.
- (21) WEYL. — *J. Soc. Glass. Tech.*, 1946, 30, 146.
- (22) M. LAUTOUT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, 238, 2.409.
- (23) F. S. DANTON et J. ROWBOTTOM. — *Trans. Faraday Soc.* (1954), 50.5, p. 480.
- (24) M. LAUTOUT. — *Journ. Chim. Phys.*, 2^e article, thèse.
- (25) MEYER et GUÉRON. — *J. Chim. Phys.*, 1952, 49, 204.
- (26) SEITZ. — *Rev. Mod. Physics*, 1946, 18, 384.
- (27) GARLICK. — *Luminescent Materials* (O.U.P., Oxford, 1949).
- (28) RANDALL et WILKINS. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1945, 184, 366.
- (29) MOTT et GURNEY. — *Electronic Processes in Ionic Crystals* (O.U.P., Oxford, 1948).
- (30) D. CURIE. — *Thèse*, Paris, 1953.
- (31) GARLICK. — *Luminescent Materials* (O.U.P., Oxford, 1949).
- (32) SEITZ. — *Physic Rev.*, 1950, 80, 239.
- (33) LIETZ. — Communication personnelle.
- (34) M. CURIE. — *Fluorescence et phosphorescence*, 1946, (Hermann).
- (35) DEBYE et BUECHE. — *J. Appl. Physics*, 1949, 20, 518.
- (36) PREBUS et MICHEBER. — *Bull. Amer. Physic. Soc.*, 1952, 27, (3), 25 A.
- (37) MAGEE et SAMUEL. — *J. of. Chem. Phys.*, 1953, 21.6.1080.

TABLE DES MATIERES

<i>Introduction</i>	7
<i>Première partie : Photogenèse de la silice fondue sous l'influence des rayonnements ionisants</i>	8
1. Etude de la phosphorescence à la température ordinaire	8
2. Cinétique du déclin	9
3. Etude des courbes de déclin à diverses températures	9
4. Discussion des résultats expérimentaux	11
<i>Deuxième partie : Spectre d'émission du quartz fondu irradié. Rôle des impuretés et de l'état vitreux</i>	13
<i>Troisième partie : Spectre d'absorption et courbe de thermoluminescence.</i>	16
1. Etude du spectre d'absorption	16
2. Décomposition du spectre d'absorption	18
3. Thermoluminescence	19
4. Etude théorique des courbes de thermoluminescence	20
5. Relation entre le spectre d'absorption et la courbe de thermoluminescence	22
<i>Quatrième partie : Photostimulation et coloration du quartz irradié.</i>	23
1. Photostimulation	23
2. Coloration du quartz irradié	24

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS SANS ÉTAT
QUASI-STATIONNAIRE.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 26 Octobre 1954.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris :

Le Vice-Président du Conseil de l'Université

FABRE.

